

Энергообмен и реакции высоковозбужденных многоатомных молекул

И.С.Заслонко

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова Российской академии наук
177977 Москва, ул.Косыгина, 4, факс (095)938–2156*

Проанализированы достижения в области исследования энергообмена и реакций высоковозбужденных многоатомных молекул. Продемонстрированы возможности спектроскопических методов регистрации неравновесных энергетических распределений. Рассмотрены различные модели внутри- и межмолекулярного обмена, а также реакции высоковозбужденных состояний многоатомных молекул: спонтанный мономолекулярный распад и бимолекулярные реакции. Для зондирования распределений высоковозбужденных состояний в реагирующих системах при термической и лазерной накачке хорошие перспективы имеет эмиссионная техника в видимой УФ- и ИК-областях спектра как в традиционном варианте, так и особенно с фурье-преобразованием. В заключение сделано несколько замечаний прогностического характера.

Библиография — 130 ссылок.

Оглавление

I. Введение	537
II. Молекулярная кинетика и молекулярная спектроскопия	538
III. Абсорбционная УФ-спектроскопия молекулярных «горячих» полос	540
IV. Связь парциальной и полной функции распределения по колебательной энергии многоатомных молекул	542
V. Основное микрокинетическое уравнение	543
VI. Квазистационарные распределения заселенностей высоковозбужденных состояний для мономолекулярного распада и бимолекулярных реакций	545
VII. Механизм энергообмена и экспериментальные данные	546
VIII. Нестационарные распределения заселенностей высоковозбужденных состояний	551
IX. Внутримолекулярная релаксация	554
X. Реакции высоковозбужденных состояний многоатомных молекул	556
XI. Заключение	561

I. Введение

История химической кинетики неразрывно связана с развитием представлений о реакционной способности высоковозбужденных молекул.^{1–3} Скорости подавляющего числа реакций существенно зависят от того, насколько велика доля частиц, на внутренних степенях свободы которых сосредоточена энергия, сравнимая с порогом превращения E_0 или барьером E_d , отделяющим электронную конфигурацию продуктов от электронной конфигурации реагентов.

В случае высоковозбужденных молекул число способных к превращению частиц определяется совместным влиянием многих элементарных процессов — неупругим рассеянием (энергообмен), столкновениями с перестройкой (химические реакции), взаимодействиями с внешними полями.

Измеряемая в эксперименте макроскопическая константа скорости обладает внутренней структурой, отражающей

взаимосвязь (и зачастую причудливую) процессов энергообмена и химических превращений. Первым, и по сей день непревзойденным, достижением в раскрытии этой внутренней структуры является статистическая теория мономолекулярных реакций.^{4–8} Благодаря четкому физическому базису и разработанности вычислительного аппарата эта теория получила столь многочисленные применения, что возникает стимул распространения «мономолекулярной идеологии» на все многообразие бимолекулярных реакций. В настоящем обзоре проиллюстрированы достижения в этой области.

В случае быстрого энергообмена распределение реагентов по скоростям и уровням энергии равновесное. При этом кинетика химических реакций описывается уравнениями для концентраций, в которые входят температурно-усредненные константы скоростей, а скорость реакции определяется только давлением, температурой и составом смеси.

Развитие экспериментальной техники и запросы современной технологии способствовали тому, что интересы исследователей сместились в область изучения неравновесных быстрых реакций, которые не только конкурируют с процессами энергообмена в формировании распределений, но для конкретных условий полностью обуславливают вид этих распределений.

Для малоатомных молекул при низких энергиях возбуждения необходимую информацию об элементарных процессах чаще всего получают в пучковых экспериментах, в наиболее совершенных вариантах которых используют

И.С.Заслонко. Доктор физико-математических наук, профессор, заведующий лабораторией высокотемпературной кинетики и газовой динамики ИХФ РАН. Телефон (095)939–7109.
E-mail: zaslonko@center.chph.ras.ru.
Область научных интересов: высокотемпературная кинетика, спектроскопические методы исследования, горение.

лазерные методы приготовления частиц пучка в заданных состояниях и лазерные методы зондирования состояний частиц продуктов.

Благодаря прогрессу в развитии вычислительных методов квантовой химии и теории атомных столкновений стало возможным получение достоверной информации об элементарных процессах и чисто расчетными методами.^{5,6} Эти методы для многоатомных и сильновозбужденных молекул используют все чаще, поэтому обзоры в данной области быстро устаревают.

Молекулярная спектроскопия оказала определяющее влияние на становление основных понятий, связанных со строением молекул. Впервые «кинетический» оттенок в этой области появился в связи с исследованиями спектров поглощения нестабильных частиц. Прямое кинетическое применение спектроскопии связано с анализом ширины линий спектров. Характерным примером может служить радикал CH_3 . Его преддиссоциативная ширина линии, равная 60 см^{-1} , в полосе поглощения 216 нм (см^{-1})^{9,10} может быть отнесена к преддиссоциативному времени жизни $\sim 88 \text{ фс}$ (для CD_3 соответствующие величины равны 8 см^{-1} и 663 фс , что объясняется значительным изотопным эффектом). После четырех десятилетий экспериментальных исследований в этой области число такого рода примеров сильно возросло, причем диапазон времен жизни простирается от фемто- до микросекунд.

Более поздние примеры, связанные с молекулярной динамикой, относятся к безызлучательным переходам в многоатомных молекулах (см. , например,¹¹), а также к взаимодействию когерентного лазерного излучения с молекулярными системами.^{7, 12, 13}

Анализ возможностей спектроскопических методов вместе с описанием их приложений к конкретным системам и составляет основное содержание настоящего обзора.

II. Молекулярная кинетика и молекулярная спектроскопия

Широкое внедрение спектроскопических методов в химическую кинетику в последние 30 лет совершенно изменило ее облик и сместило приоритеты. Деление применяемых методов исследования на «прямые» и «косвенные» мало оправдано. Во-первых, не существует методов, которые давали бы кинетическую информацию без интерпретации в рамках тех или иных моделей. Во-вторых, наиболее продуктивен системный подход с анализом всего объема имеющейся информации.

Подлинная история любой науки — это история концепций. И в этом отношении кинетика мономолекулярных реакций дает красноречивый пример того, как использование не прямых (косвенных) методов составило тот незыблемый базис, который только упрочился при последующем применении всего арсенала современной спектрально-оптической техники.

В самом деле, на базе экспериментов, проведенных традиционными методами химической кинетики, сформулированы все основные концепции, составившие фундамент современной теории мономолекулярных реакций:⁴ выделение стадий активации и спонтанного распада активных молекул; понятие квазиконтинуума колебательно-вращательных состояний; правильная оценка времени внутримолекулярной релаксации колебательной энергии активных молекул.

Парадоксально, но после открытия бесстолкновительной ИК-лазерной диссоциации многоатомных молекул много усилий было потрачено на попытки интерпретации результатов в рамках модифицированных одноосцилляторных моделей, пока не было осознано, что основные результаты укладываются в рамки теории Райса–Рамспергера–Касселя–Маркуса (РРКМ), использующейся кинетиками уже десятки лет.

1. Модели многоатомных молекул для кинетических применений

В многоатомных и сильновозбужденных молекулах возникают качественно новые особенности, заключающиеся в увеличении числа состояний и значительном ускорении обмена энергией между ними. С ростом энергии возбуждения вследствие быстрого внутримолекулярного обмена энергией (электронно-колебательная конверсия, межмодовые переходы или вращательно-колебательный обмен) разрушается простая картина движения, характерная для малоатомных или слабовозбужденных молекул. Энергетический спектр сильно усложняется вследствие стохастизации колебательного движения.⁷

Для кинетических приложений, а также для интерпретации результатов измерений с умеренным спектроскопическим разрешением не требуется высокой степени детализации при описании структуры многоатомной молекулы. На рис. 1 представлена простейшая схема, которая наглядно иллюстрирует большинство явлений, обсуждаемых в настоящем обзоре. Показан разреженный колебательный спектр в нижних частях основного и электронно-возбужденного термов, переходящий в квазиконтинуум с быстрым перемешиванием мод колебаний. Обозначены типы активации — «снизу» и «сверху», вертикальными стрелками обозначены столкновительные и колебательно-поступательные ($V-T$)-переходы, горизонтальными — химические реакции: слева — активация за счет экзотермических химических реакций, справа — спонтанный распад, возрастающий с повышением колебательной энергии, $E-V$ — электронно-колебательный обмен между термами.

Любое внешнее воздействие на молекулярную систему формирует неравновесное распределение по уровням энергии, форма которого определяется конкуренцией процессов накачки, релаксации и химических реакций.

Параллельно с развитием диагностических методов применительно к высоковозбужденным состояниям (ВВС) развиваются и методы интерпретации неравновесных энергетических распределений. Показательно в этой связи обратиться к иерархической картине моделей неравновесных процессов (конкретно будем иметь в виду реакции мономолекулярного распада):

двухуровневая линдemanовская схема мономолекулярного распада рассматривает основное состояние многоатомной молекулы и ее возбужденное (активное) состояние в районе барьера химических превращений; эта модель оперирует соответствующими кинетическими уравнениями для

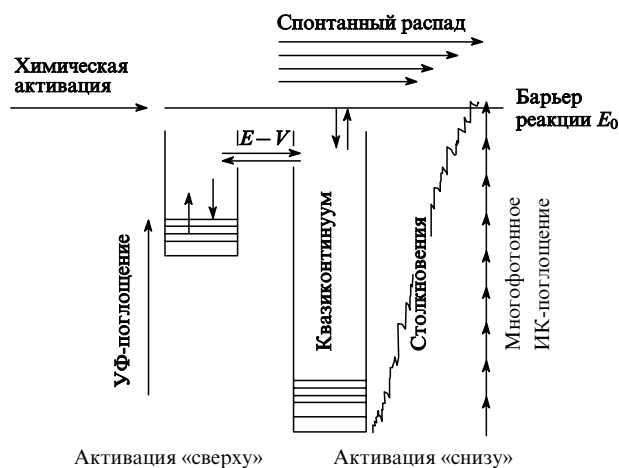


Рис. 1. Основные кинетические процессы активации многоатомной молекулы.

концентраций выделенных состояний и дает уровень описания, необходимый для интерпретации макроскопических констант скорости;

модель на основе использования понятия колебательной температуры T_v для отдельного ансамбля колебательных степеней свободы, который, вообще говоря, не находится в равновесии с окружающим газом при температуре T_g ; фактически при таком описании форма неравновесной функции распределения принята совпадающей с формой бoльцмановского распределения; для нахождения T_v система уравнений химической кинетики дополняется уравнением баланса для колебательной энергии, константа скорости мономолекулярного распада оказывается при этом функцией двух температур — T_v и T_g .^{10–17}

интерпретация кинетики «на языке» функции распределения по внутренней энергии молекул; анализ экспериментальных данных проводится с использованием решения основного микрокинетического уравнения.

С помощью рис. 1 удобно пояснить смысл термина «высоковозбужденные состояния» многоатомных молекул. В контексте настоящего обзора это состояния, для которых отсутствует возможность разделения колебаний на моды и соответственно энергия которых выше порога перехода колебательного движения в стохастический режим.

2. Спектральные методы исследования высоковозбужденных молекул

Высоковозбужденные состояния молекул со средними энергиями $\langle E \rangle \simeq E_0$ могут быть получены в результате термического разогрева ударной волной, однофотонного оптического возбуждения с последующей внутримолекулярной $E-V$ -конверсией или многофотонного возбуждения в поле интенсивного ИК-излучения, электронного удара и т.д.^{14–16}

Для регистрации ВВС и зондирования энергетических распределений используются в основном оптические методы, хотя могут быть полезны и другие, например, корпускулярные или полевые. Существует много вариантов оптических методов, например абсорбционные и эмиссионные, в которых используется излучение различных диапазонов длин волн (ИК, видимого, УФ). Оптические методы характеризуются высоким временным разрешением и дают наиболее полную информацию об эволюции внутри- и межмолекулярных энергетических распределений.

Методы исследования столкновительной дезактивации ВВС многоатомных молекул могут быть разделены на две группы. Методами первой группы регистрируют процессы, связанные с самими высоковозбужденными молекулами, а второй — отклики окружающей системы на процесс релаксации ВВС. Методы тепловой линзы¹⁷ и оптоакустики были использованы для нахождения потока энергии от ВВС на поступательные степени свободы в ходе релаксации.^{9,18} К наиболее информативным относятся методы, связанные с регистрацией самих ВВС.

3. Особенности основных методов создания ВВС

Достоинства и недостатки различных методов создания ВВС определяются степенью их универсальности, диапазоном доступных энергий, возможностью формирования распределений ВВС заданного вида. Рассматриваемые ниже типы активации иллюстрируются рис. 1.

Метод термического разогрева, легко реализуемый в экспериментах с ударными волнами, является одним из наиболее универсальных. Он позволяет осуществлять практически мгновенный разогрев молекул до температур в несколько тысяч градусов.

Метод резонансного многофотонного ИК-возбуждения многоатомных молекул стал широко использоваться сразу после создания импульсных CO₂-лазеров.^{7,9,12,13} В настоя-

щее время физика взаимодействия интенсивного ИК-излучения с многоатомными молекулами рассмотрена в многочисленных публикациях, в которых отражены все основные особенности данного метода исследований спектров и реакций ВВС. Резонансная накачка молекул ИК-лазером в импульсном режиме позволяет получать ВВС за времена $t \simeq 10^{-8}$ с, при этом молекулы образуют два ансамбля — «холодный» и «горячий». (Температура последнего может достигать тысяч градусов.)

Метод однофотонного УФ-возбуждения (с последующей внутримолекулярной $E-V$ -конверсией) используется для приготовления ВВС молекул, имеющих в исследуемом интервале энергий электронно-возбужденный терм, связанный неадиабатическим взаимодействием с высоколежащими колебательными уровнями основного состояния. Характерными примерами таких молекул являются SO₂ и NO₂. Энергии начального возбуждения, доступные методу резонансного однофотонного УФ-возбуждения, имеют значения порядка нескольких электронвольт. Начальные распределения ВВС по энергии близки к δ -образным и могут считаться микроканоническими.

4. Молекулярная спектроскопия и развитие методов исследования высоковозбужденных состояний

Молекулярная спектроскопия — один из основных методов, дающих информацию о динамике процессов с участием ВВС многоатомных молекул. Учитывая особый интерес к чисто химическим аспектам таких процессов, мы отдали предпочтение абсорбционно-эмиссионной диагностике умеренного спектрального разрешения с характерным временным диапазоном 0.1–1000 мкс.

Если внешнее возмущение вызывает скачок одного или нескольких параметров (температуры, давления, напряженности электрического поля или иного макроскопического параметра), то последующая эволюция системы к равновесному (или чаще всего квазистационарному) состоянию прослеживается методами классической кинетической спектроскопии.^{2,7,9}

Временное разрешение импульсного фотолиза за последние тридцать лет возросло от микро- до фемтосекунд, и это в сочетании с методами когерентной спектроскопии в фемтосекундном диапазоне дает возможность проследить реальную динамику формирования и разрыва химических связей.

В отличие от техники классической кинетической спектроскопии, ориентированной прежде всего на так называемый глобальный механизм реакции и соответствующие константы скорости, современная техника, использующая лазерные методы в молекулярных пучках с когерентными нано- и фемтосекундными импульсами, открывает возможности наблюдений детальных особенностей молекулярной динамики.^{19,20} В авангарде такого рода исследований находятся несколько научных центров, обладающих в первую очередь необходимыми финансовыми возможностями.[†]

5. Метод конкурирующих каналов с применением флуоресцентной спектроскопии

Исходные концепции метода конкурирующих каналов с применением флуоресцентной спектроскопии заложены применительно к процессам переноса протонов и электронов в растворах.²⁰ Позднее этот метод стали широко применять

[†] Экспериментальная техника и в этой области настолько усложнилась, что поддержание престижного уровня исследований превратилось, скорее, в соревнование инвестиционных возможностей, а не концепций. Кроме того, следует отметить и некоторую неопределенность в интерпретации результатов измерений с ультракороткими импульсами — измеряется скорость какого-то быстрого процесса, но какого именно иногда остается непонятным.⁹

для исследований внутримолекулярной кинетики и перераспределения колебательной энергии в электронно-возбужденных состояниях многоатомных молекул.^{21, 22} Аналогичный по сути подход был применен в экспериментах с химической активацией и внутримолекулярной релаксацией²³ в условиях стационарного фотолиза при высоких давлениях,²⁴ когда в качестве временного репера («часов») используются столкновения в газе. Однако не всегда просто ответить на вопрос, о каких именно конкурирующих каналах надо вести речь при интерпретации результатов.

6. Форма линии в оптических спектрах

Лоренцова оптическая ширина линии Γ в оптических спектрах может быть связана с константой скорости k квазимолекулярного процесса простым уравнением

$$k = \frac{2\pi\Gamma}{\hbar},$$

где $\hbar$ — постоянная Планка.

Преддиссоциация и аналогичные процессы служат подходящими примерами применимости данного подхода. Этот же метод был применен для регистрации высоких обертонов многоатомных молекул в условиях пучка для получения информации о скоростях релаксационных процессов,^{25, 26} однако при этом нужно с большой тщательностью учитывать вклад однородного и неоднородного уширения в форму линии.^{27, 28}

Подробный анализ экспериментальных методов, применяемых для исследования динамики ВВС многоатомных молекул, заслуживает отдельного детального рассмотрения. В данной статье эти методы затрагиваться не будут. Для получения представления о современных диагностических возможностях можно обратиться к монографиям и обзорам^{9, 12, 13, 29}.

Среди спектроскопических методов наиболее плодотворными для исследования процессов с участием ВВС справедливо считаются лазерные методы в молекулярных пучках с применением фурье-преобразования спектров.

Возможности различных методов оптического зондирования молекул и радикалов с применением лазерных источников излучения достаточно подробно изложены в обзорах^{9, 29}. Высокое спектроскопическое разрешение этих методов позволяет использовать их для регистрации частиц в фиксированных квантовых состояниях, однако при изучении кинетики энергообмена, мономолекулярного распада и бимолекулярных реакций предпочтительнее более простые и в то же время достаточно информативные абсорбционные методы с умеренным спектральным разрешением. Именно эти методы оказались наиболее удобными для восстановления изотермических распределений $f(E)$, входящих в основное микрокинетическое уравнение (ОМУ).

III. Абсорбционная УФ-спектроскопия молекулярных «горячих» полос

1. Основные соотношения

Известно, что для многих многоатомных молекул спектры УФ-поглощения имеют характерный вид колоколообразных кривых с зависящими от температуры T моментами.^{10, 30} С повышением температуры спектры смещаются в длинноволновую область и уширяются; при этом формируется, как говорят, молекулярная «горячая» полоса, которая связана с повышением концентрации возбужденных молекул (рис. 2).

Для простейшей интерпретации этих спектров используется модель «квазидвухатомной» молекулы с линейно-

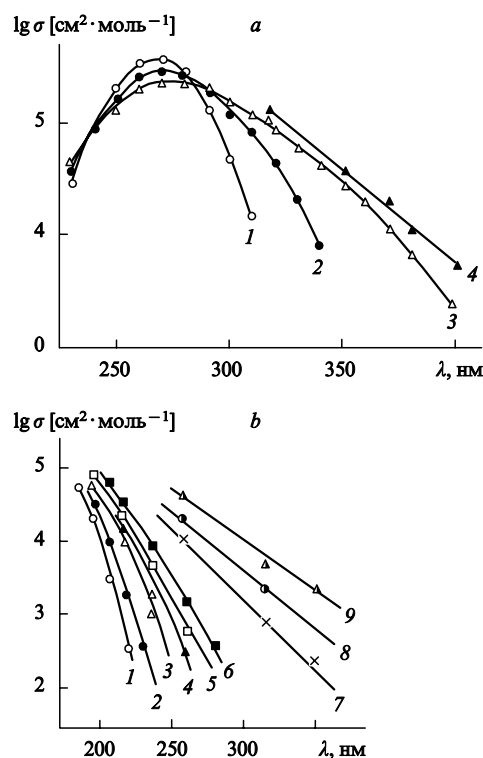


Рис. 2. Зависимость сечения поглощения для «горячих» полос молекул CF₃I (a) и N₂O (b) от длины волны.

T , К: a: 1 — 300, 2 — 625, 3 — 1050, 4 — 1250; b: 1 — 300, 2 — 670, 4 — 770, 5 — 870, 6 — 950, 7 — 1430, 8 — 1620, 9 — 2070.

осцилляторной аппроксимацией термов, между которыми при поглощении фотона осуществляется вертикальный переход. При дополнительных предположениях о характере аппроксимации³¹ для волновых функций разлетных состояний электронно-возбужденной молекулы и независимости точки перехода от колебательной энергии начального состояния линейно-осцилляторная модель вертикальных переходов приводит к хорошо известной формуле Виланда–Шульцера³²

$$\sigma(\nu, T) = \sigma_0 \text{th} \left(\frac{\theta}{2T} \right)^{1/2} \exp \left[\text{th} \left(\frac{\theta}{2T} \right) \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta \nu} \right)^2 \right]. \quad (1)$$

Здесь $\sigma(\nu, T)$ — экспериментально измеряемое сечение фотопоглощения, σ_0 — феноменологический параметр, θ — колебательный квант осциллятора, ν — частота оптического перехода, ν_0 — частота вертикального перехода из положения равновесия, $\Delta \nu = F^2/\mu\theta$, F — сила межатомного взаимодействия в разлетном состоянии, μ — приведенная масса.

Формула (1) достаточно хорошо описывает форму основной части абсорбционного спектра, однако не учитывает слабого, но экспериментально ясно наблюдаемого, температурного смещения максимума кривой поглощения.^{32, 33} Температурную зависимость сечения поглощения можно получить, если при вычислении $\sigma(\nu, T)$ учесть ангармонизм колебаний, кривизну терма электронно-возбужденного состояния или зависимость электронного матричного элемента от межатомной координаты.^{34, 35} При этом можно также устранить систематически наблюдающиеся расхождения между теорией и измеренными величинами в длинноволновой области.

Для морзе-экспоненциальной модели параметры потенциала взаимодействия выражаются соотношениями

$$U_i(R) = D[1 - \exp(-\alpha R)]^2,$$

$$U_f(R) = A \exp(-\beta R) + \Delta,$$

$$M_{if}(R) = M_{if}(0) \exp(\alpha R).$$

где D , α , A , β , Δ — параметры потенциала в начальном (i) и конечном (f) состояниях в зависимости от межъядерного расстояния R (численные значения для молекулы CF_3I приведены в работе ³⁴), U_i , U_f — электронные термы молекулы до и после поглощения фотона, M_{if} — электронный матричный элемент.

Гауссовская аппроксимация центральной части спектра поглощения (т.е. обобщенная формула Виланда — Шульцера) впервые была получена в работе ³⁴. При этом установлено, что первые моменты спектра поглощения мало «чувствительны» к виду распределения молекул по колебательным уровням, но зависят от динамических параметров модели и средней энергии начального возбуждения $\langle E \rangle$. Оптические измерения в центральной части спектра поглощения могут использоваться либо для определения параметров потенциальных кривых, либо для измерения первого момента функции распределения колебательной энергии.

Многочисленные примеры измерений $\langle E \rangle$ по спектрам УФ-поглощения содержатся в работах Трое с сотр., ^{14, 36–39} Летохова с сотр., ^{12, 40–42} и других авторов. ^{43, 44} Однако возможности абсорбционной УФ-спектроскопии не исчерпываются только измерением средней энергии возбуждения. В работе ⁴⁵ было показано, что длинноволновые края абсорбционных спектров молекул CF_3I , N_2O имеют четко выраженную арениусовскую зависимость

$$\sigma(\nu, T) \simeq \exp\left(-\frac{E_a(\nu)}{T}\right),$$

где $E_a(\nu)$ — энергия активации, монотонно убывающая с ростом частоты фотона ν .

В рамках одномерной модели, т.е. в приближении «квазидвухатомной молекулы», такие закономерности могут быть поняты, если использовать представления о вертикальных переходах между классическими точками поворота.

Классическое приближение можно использовать, если на данной частоте поглощения вклад основного и слабозбужденных колебательных состояний пренебрежимо мал. Соответствующие критерии, приведенные в работе ³⁴, обычно выполняются в длинноволновой области.

В классическом приближении для одномерной модели усредненное сечение фотопоглощения имеет вид ^{34, 35, 46}

$$\sigma(\nu) = \frac{4}{3} \pi \nu f\{U_i[R_0(\nu)]\} |M_{if}[R_0(\nu)]|^2 [U_i'(R_0) - U_f'(R_0)]. \quad (2)$$

Здесь $f(U_i)$ — нормированное распределение молекул по колебательной энергии, $R_0(\nu)$ — корень уравнения

$$U_i(R) + \nu = U_f(R), \quad (3)$$

где U_f — поверхность потенциальной энергии для электронно-возбужденного состояния молекулы.

Результаты абсорбционных измерений в длинноволновой области непосредственно связаны с распределением молекул по колебательной энергии (см. формулу (2)).

Уравнения (2), (3), демонстрирующие возможности абсорбционного УФ-зондирования, непосредственно могут применяться только в случае двухатомных молекул. В то же время опыт показывает, что при разумной параметризации выражения (2), (3) могут успешно использоваться и для интерпретации абсорбционных УФ-спектров более сложных молекул, таких как CS_2 (см. ³⁶), N_2O (см. ⁴⁵), SO_2 (см. ⁴⁷) и др.

При описании спектров сложных молекул формулами одномерной модели перед теорией абсорбционного УФ-

зондирования возникает принципиальный вопрос о физическом смысле понятия «оптически активного» осциллятора в наиболее общем виде. ⁴⁶

Многомерное обобщение формулы (2) имеет вид

$$\sigma(\nu) = \sigma^0 f\{U_i[R_0(\nu)]\}, \quad (4)$$

где σ^0 — известный, мало меняющийся множитель, приведенный в работе ⁴⁶, U_i — поверхность потенциальной энергии молекулы в исходном электронном состоянии, $R_0(\nu)$ — траектория координаты абсолютного минимума функции $U_i(R)$ на гиперповерхности $\sum(\nu)$, удовлетворяющей условию классического вертикального перехода (3), (R — совокупность всех колебательных координат).

Для равновесных условий

$$f(U_i) = N \exp\left(-\frac{U_i}{T}\right),$$

т.е. роль «энергии активации» абсорбционного спектра играет функция $U_i[R_0(\nu)]$.

Сравнив формулу (4) с соответствующим классическим выражением для одномерной модели, можно выяснить смысл понятия «оптически активный» осциллятор. В окрестности экстремальной частоты $\nu = \nu_0$, где ν_0 — корень уравнения

$$\frac{d}{d\nu} U_i[R_0(\nu)] = 0,$$

функция $f\{U_i[R_0(\nu)]\}$ может быть аппроксимирована гауссианом. При этом для совпадения с результатом одномерной модели достаточно соблюсти простое условие

$$\frac{d^2}{d\nu^2} U_i[R_0(\nu)] = 0.$$

«Оптически активный» осциллятор совпадает с n -м нормальным, если траектория точки $R_0(\nu)$ лежит в плоскости, которая достаточно близка к плоскости колебаний n -го нормального осциллятора. ^{34, 35}

Экспериментальные данные (см. рис. 2), а также результаты численного решения уравнения (4) для двумерной модели фотодиссоциации молекулы CF_3I (см. ^{46, 48}) показывают, что в случае фотодиссоциации этой молекулы условия, для которых можно применять квазидвухатомное приближение, хорошо выполняются (во всяком случае для $\lambda > 300$ нм), так что «оптически активный» осциллятор может быть отождествлен с валентными колебаниями по связи C—I.

Формализм, развитый для описания «горячих полос» поглощения, в основном оказался пригоден и для описания эмиссионных характеристик нагретых молекулярных газов. Возможности эмиссионной диагностики ВВС наглядно продемонстрированы в работе ⁴⁵, а также кратко рассмотрены ниже при обзоре результатов изучения волновых особенностей релаксации ВВС.

2. «Калибровка» спектров поглощения и излучения

Главный результат приведенного выше анализа «горячих» полос поглощения заключается в том, что сечение поглощения далекого крыла пропорционально заселенности ВВС (см. уравнения (2), (4)). Однако эффективность конкретного применения полученных соотношений во многом зависит от того, насколько хорошо известно расположение термов. Точное знание этих параметров является, скорее, исключением, чем правилом. Поэтому роль эмпирической информации о температурной и частотной зависимостях сечения поглощения исследуемых молекул сильно возрастает.

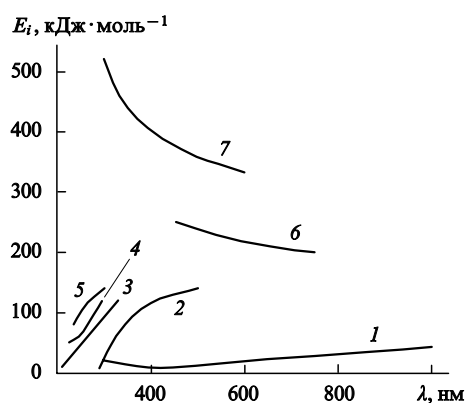


Рис. 3. Зависимость регистрируемых уровней энергии оптически выделенных состояний молекул от длины волны перехода. Поглощение: 1 — NO₂; 2 — SO₂; 3 — N₂O; 4 — CS₂; 5 — CO₂; излучение: 6 — NO₂; 7 — SO₂.

Достаточно полный объем такого рода информации получается при использовании ударно-волнового нагрева. Суть подхода, реализованного в работах ^{45,46}, сводится к следующему. Необходимо измерить зависимость $\sigma(v, T)$ в условиях таких температур и давлений, когда гарантировано равновесное распределение по энергии. Основным фактором, препятствующим поддержанию равновесия, являются реакции ВВС в области барьеров химических реакций. Для мономолекулярного распада выполнение равновесия означает протекание реакции в пределе высоких давлений, а для бимолекулярных процессов — протекание реакции при низких концентрациях веществ, когда искажающее влияние реакции минимально.

Итак, если равновесие выполняется, то уравнение для «энергии активации» сечения поглощения можно представить в следующем виде:

$$E_i = E_v + \bar{E}_v + \bar{E}_r,$$

где E_i — энергия колебательного состояния, E_v — энергия активации сечения поглощения, $\bar{E}_v$ и $\bar{E}_r$ — средние колебательная и вращательная энергии возбужденной молекулы.

Зависимости уровней энергии возбужденных состояний, полученных при калибровке «горячих полос» поглощения и по термической эмиссии SO₂ и NO₂, от длины волны перехода представлены на рис. 3. Как видно, комбинирование абсорбционных и эмиссионных методов применимо для широкого диапазона энергий возбужденных состояний. При этом мы имеем дело с выделенными оптически активными состояниями. Для применения этих методик к кинетике неравновесных процессов необходимо решать задачу восстановления связи между заселенностью оптически активных молекулярных состояний и полной колебательной энергией молекул.

IV. Связь парциальной и полной функции распределения по колебательной энергии многоатомных молекул

Необходимо подчеркнуть различия при описании превращений с участием ВВС в спектроскопии и в кинетике. В кинетике основной параметр — полная энергия ВВС, а в спектроскопии — заселенность оптически выделенного осциллятора или группы осцилляторов.

Распределения по колебательной энергии, получающиеся на основе анализа «горячих полос» спектров поглощения-излучения, относятся к оптически выделенному эффективному колебанию молекулы. Такие распределения, в отличие от функции распределения (ФР) по полной энергии, будем

называть парциальными (ПФР). Полное число независимых парциальных распределений равно числу нормальных мод колебаний в молекуле.

При решении задач химической и молекулярной кинетики нас, как правило, интересует распределение по полной энергии. В связи с этим и возникает задача нахождения ФР по полной энергии на основе спектроскопических измерений ПФР.

В основе метода нахождения связи между ПФР и ФР ⁴⁹ лежит предположение о том, что за время наблюдения ПФР полная энергия молекулы успевает перераспределиться случайным образом между всеми типами колебаний многоатомной молекулы. [‡] Вероятность обнаружить молекулу с энергией E_i выделенного типа колебания при полной энергии E задается условным распределением $\varphi(E_i|E)$, пропорциональным числу состояний, доступных для заданных E и E_i ,

$$\varphi(E_i|E) = \frac{\rho_i(E_i)\rho_{s-i}(E-E_i)}{\rho_s(E)}.$$

Здесь $\rho_i(E)$, $\rho_{s-i}(E-E_i)$ — соответственно плотность числа состояний выделенного (i) и оставшихся ($s-i$) осцилляторов многоатомной молекулы с числом нормальных мод, равным s ; $\rho_s(E)$ — полная плотность числа состояний молекулы с полной энергией E .

Для получения парциальной функции распределения $f_i(E_i)$ необходимо усреднить $\varphi(E_i|E)$ по распределению полной энергии $f(E)$

$$f_i(E_i) = \int_{E_i}^{\infty} \varphi(E_i|E)f(E)dE. \quad (5)$$

Соотношение (5) служит основой для восстановления ФР по измеренной в экспериментах ПФР, так как устанавливает взаимно однозначную связь между ними.

Удобно выразить уравнение (5) через безразмерные Больцмановские распределения $f_{i0}(E_i)$, $f_0(E)$ и функции $h_i(E_i) = f_i(E_i)/f_{i0}(E_i)$ и $h(E) = f(E)/f_0(E)$. Больцмановское распределение задается в виде

$$f_0(E) = \frac{\rho(E)}{Q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right),$$

где $\rho(E)$ — плотность спектра, Q — колебательная статистическая сумма.

С учетом этого соотношения представим уравнение (5) в виде

$$h_i(E_i) = \frac{Q_i(T)}{Q_s(T)} \int_{E_i}^{\infty} h(E)\rho_{s-1}(E-E_i) \exp\left(-\frac{E-E_i}{RT}\right) dE, \quad (6)$$

где Q_i , Q_s — соответственно парциальная и полная колебательные статистические суммы.

Полезно рассмотреть некоторые предельные случаи. В частности, из уравнения (6) следует, что если распределение по полной энергии равновесно ($h(E) = 1$), то и ПФР равновесно ($h_i(E_i) = 1$). В другом предельном случае δ -образного распределения $f(E) = \delta(E-E^*)$, где E^* — полная энергия возбуждения, ПФР определяется микроканоническим распределением

$$f_i(E_i) = \varphi(E_i|E^*).$$

Зависимость между $f(E)$ и $f_i(E_i)$ находится из интегрального преобразования (5). В общем случае аналитически это сделать не удастся. Если для плотности состояний использовать аппроксимацию Виттена — Рабиновича ⁴

[‡] Это предположение справедливо для уровней энергии выше барьера стохастизации колебательной энергии.

$$\rho_n(E) = \frac{[E + a_n(E)E_{z_n}]^{n-1}}{(n-1)! \prod_n \hbar \nu_n}, \quad (7)$$

где $a_n(E)$ — параметр, близкий к единице и слабо зависящий от E (см.^{4, 8, 50}),

$$E_{z_n} = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^n \hbar \nu_k$$

— энергия нулевых колебаний n колебательных мод молекулы, то эту задачу можно решить.

При достаточно высоких значениях полной энергии можно пренебречь энергией нулевых колебаний в формуле (7). Интегральное уравнение (6) можно разрешить с помощью метода преобразования Лапласа.⁴ Непосредственная подстановка в (6) уравнения

$$h(E) = \frac{(s-i) \prod_k \hbar \nu_k Q_{s-i}}{Q_i} \left(\exp \frac{E}{RT} \right) (-1)^{s-i} \times \\ \times \frac{d^{s-i}}{dE^{s-i}} \left[h_i(E) \left(\exp \frac{-E}{RT} \right) \right]$$

позволяет убедиться в том, что последнее является решением интегрального уравнения (6).

Например, для молекулы с числом осцилляторов $s = 3$

$$h(E) = h_i(E) - 2RT h'_i(E) + (RT)^2 h''_i(E).$$

Как видно, полная ФР определяется не только абсолютным значением ПФР, но и $(s-i)$ производными от функции $h_i(E)$, т.е. зависит от числа осцилляторов в многоатомной молекуле. В связи с этим для восстановления ФР по ПФР требуются определенные формы аппроксимации экспериментально измеренной ПФР.

Рассмотрим конкретные распределения, полученные при термическом нагреве многоатомных молекул в ударных волнах. На рис. 4 представлены результаты измерений ПФР для молекул CF_3I , N_2O , CO_2 , полученные абсорбционными методами, восстановление ФР по полной энергии иллюстрируется рис. 5. В частности, для молекул CF_3I , N_2O , CO_2

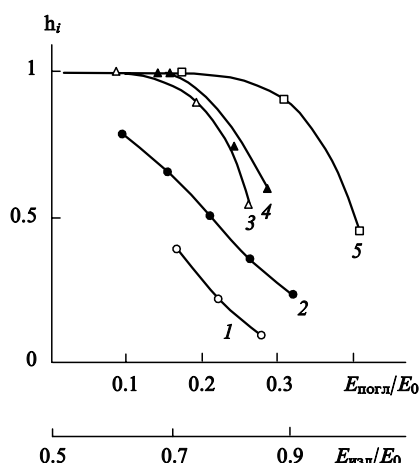


Рис. 4. Безразмерная ПФР по колебательной энергии возбужденных состояний молекул в реакциях с ударными волнами.

1 — SO_2 ; 2 — NO_2 ; 3 — CF_3I ; 4 — CO_2 ; 5 — N_2O ;

E_0 — барьер реакции, $E_{полн}$ и $E_{изл}$ — энергии возбуждения оптически выделенных степеней свободы, измеренные методами поглощения и излучения соответственно.

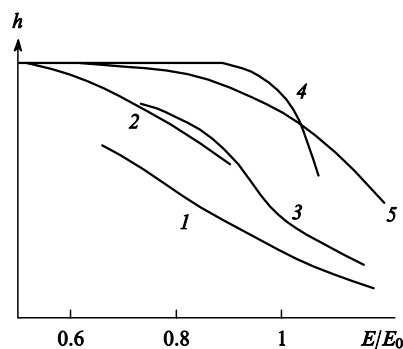


Рис. 5. Безразмерная ФР по полной колебательной энергии E , полученная из ПФР (см. рис. 4).

1 — NO_2 ; 2 — CO_2 ; 3 — SO_2 ; 4 — CF_3I ; 5 — N_2O .

удовлетворительную аппроксимацию измеренной ПФР дает функция

$$h_i = 1 - C \exp \frac{E_i}{\gamma},$$

где C и γ — постоянные, определяемые при аппроксимации.

Приведенные примеры показывают масштаб «обеднения» ФР вблизи барьеров химических реакций. Дальнейший анализ ФР в рамках решения основного микрокинетического уравнения (ОМУ) позволяет получить количественную информацию о механизме активации многоатомной высоко-возбужденной молекулы и ее реакционной способности.

V. Основное микрокинетическое уравнение

Для реакций, протекающих в термических условиях, а также для большинства процессов с лазерным возбуждением оправдано использование уравнений баланса для усредненных по энергии величин. Например, для ФР частиц по состояниям, имеющим фиксированное значение энергии E , между которыми за характерные времена энергообмена осуществляются многократные быстрые переходы. С учетом процессов энергообмена, химических реакций и источников (стоков) энергии соответствующее основное микрокинетическое уравнение имеет вид^{4, 6, 7}

$$\frac{d[A(E)]}{dt} = [M] \int_0^\infty z(E') P(E|E') [A(E')] dE' - \\ - \left[z(E)[M] + \sum_i w_i(E) \right] [A(E)]. \quad (8)$$

Здесь $[A(E)]$ и $[A(E')]$ — заселенности молекул A на уровнях E и E' соответственно; $[M]$ — полная концентрация частиц; $z(E)$ и $z(E')$ — константы скорости бинарных столкновений при энергии молекулы E и E' соответственно; $P(E|E')$ — вероятность перехода k -й частицы в единицу времени из состояния с энергией E' в состояние с энергией E (ядро интегродифференциального уравнения (8)); $w_i(E)$ — удельная константа скорости «внешних» источников энергии на уровне энергии E . Реальная функция распределения $f(E)$, в общем случае отличная от больцмановского вследствие протекания реакции, определяется соотношением

$$f(E) = \frac{[A(E)]}{\int_0^\infty [A(E)] dE}.$$

Важным моментом при решении ОМУ является выбор удачного компромисса между физической обоснованностью модели для ядра интегрального уравнения $P(E|E')$ и «математическими удобствами» при решении ОМУ с выбранным ядром.

Наиболее часто используемая характеристика энергообмена — средняя порция энергии, передаваемая при столкновениях $\langle \Delta E \rangle$, — связана с ядром $P(E|E')$ уравнением

$$\langle \Delta E(E) \rangle = \frac{\int_0^\infty (E' - E) P(E'|E) dE'}{\int_0^\infty P(E'|E) dE'} \quad (9)$$

Рассмотрим наиболее широко используемые функциональные представления ядер $P(E|E')$.

1. Основные модели для вероятностей перехода

а. Экспоненциальная модель

В рамках экспоненциальной модели ядро имеет вид

$$P_d(E'|E) = \exp\left(-\frac{E' - E}{\alpha_e}\right), \quad 0 < E \leq E'.$$

Здесь нижний индекс d означает, что рассматриваются переходы вниз по энергетической шкале, α_e — параметр, характеризующий «полуширину» ядра. Вероятности переходов при столкновениях вверх P_u и вниз P_d по энергетической шкале связаны соотношением детального баланса

$$P_u(E|E') = P_d(E|E') \frac{\rho(E')}{\rho(E)} \exp\left(-\frac{E - E'}{RT}\right),$$

где $\rho(E)$, $\rho(E')$ — плотности состояний при значениях внутренней энергии молекулы E и E' соответственно; обычно задаются формулой Виттена–Рабиновича (7).^{4,7} Зависимостью α_e от энергии в уравнении (7) можно пренебречь. Для отношения плотностей используется аппроксимация

$$\frac{\rho(E')}{\rho(E)} = \exp[B(E)(E' - E)].$$

При слабой энергетической зависимости параметра $B(E)$ интегралы в уравнении (9) представляются в замкнутой форме.

б. Сильные столкновения

Существует несколько эквивалентных определений самого понятия «сильные столкновения» (strong collisions (SC)) (см., например,^{2,4,6}). Остановимся на следующем: сильные столкновения реализуются при условии, что при каждом столкновении молекулы с частицами термостата происходит восстановление равновесной функции. Фактически это нулевое приближение для решения уравнения (8), позволяющее свести последнее к простым соотношениям; при этом не требуется даже использовать конкретные выражения для ядра. Последнее, впрочем, имеет вид

$$P(E|E') = \frac{\rho(E)}{Q} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right).$$

Сильные столкновения задают как бы верхний предел для скорости активации молекул и позволяют ввести удельный масштаб для сравнения с экспериментальными данными. Для этого используют так называемую эффективность столкновений

$$\beta_c = \frac{k_{d,0}}{k_{d,0}^{sc}},$$

где $k_{d,0}$ — измеренная константа скорости мономолекулярного распада (или рекомбинации) в пределе низких давлений, $k_{d,0}^{sc}$ — та же величина, рассчитанная в приближении сильных столкновений. Анализ экспериментальных данных по β_c , а также связи β_c с $\langle \Delta E \rangle$ и эффективным сечением энергообмена σ_E можно найти в работах^{4,6,7,14}.

в. Статистическая модель энергообмена

Статистическая модель энергообмена для вероятности переходов физически четко обоснована и исходит из допущения о «столкновительном» комплексе между возбужденной молекулой А и частицей термостата М, за время существования которого происходит статистическое перемешивание энергии в комплексе. Конкретный вид ядра даже при упрощающих предположениях слишком громоздок,^{6,51} поэтому мы его не приводим. Статистическая модель дает верхнюю границу для порции передаваемой энергии.

Значительно усовершенствованным вариантом статистической модели является локально-статистическая модель активации,⁵² использующая понятие о числе активных осцилляторов, принимающих участие в процессе энергообмена при столкновениях.^{53–55} Отметим, что в рамках локально-статистической модели $\langle \Delta E \rangle$ зависит от параметров конкретной молекулы, а не только от числа осцилляторов.

Другой подход к решению ОМУ основан на представлении энергетического спектра высоковозбужденных молекул в виде набора дискретных энергетических уровней, имеющих соответствующий статистический вес и отстоящих друг от друга на величину, равную средней порции энергии, передаваемой в столкновениях. Приближение ступенчатого возбуждения позволяет сформулировать так называемую лестничную модель.

г. Лестничная модель

В лестничной модели рассматриваются переходы только между соседними уровнями. Величина $\langle \Delta E \rangle$ является основным варьируемым параметром. Система кинетических уравнений, определяющих заселенность энергетических уровней, записывается в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[A_i]}{dt} = & \sum_j W(i,j) - \sum_i W(j,i) - \\ & - \sum_i W(i) - \sum_j W_{E-V}(i), \end{aligned} \quad (10)$$

где $[A_i]$ — заселенность энергетического уровня i ; $W(i,j)$, $W(j,i)$ — соответственно скорости активации и дезактивации уровня i (под обозначением (i,j) будем подразумевать переход с уровня j на уровень i); $W(i)$ — член, учитывающий протекание бимолекулярных реакций и спонтанного распада (для уровней, лежащих выше барьеров химических превращений); $W_{E-V}(i)$ — скорость перехода между основным и электронно-возбужденными термами (для молекул, у которых имеется «вложенный» электронно-возбужденный терм).

Поскольку предполагаются переходы только между соседними уровнями, суммы в уравнении (10) состоят лишь из двух членов

$$\sum_i W(i,j) = k(i,j)[M][A_{i-1}] + k(i,j+1)[M][A_{i+1}],$$

где $k(i,j)$ — константа скорости активации уровня i при переходе молекулы с уровня j .

Подробно лестничная модель с учетом химических реакций и $E-V$ -обмена рассмотрена в работе⁵⁶, где, в частности, дана энергетическая зависимость констант скоростей, входящих в уравнение (10), а также предусмотрена возможность независимого варьирования $\langle \Delta E \rangle$ для основного и электронно-возбужденного термов. Система (10) авторами статьи⁵⁶ решалась численным методом, предложенным в работе⁵⁷.

д. Бимодальная экспоненциальная модель

Бимодальная экспоненциальная модель может рассматриваться как естественное расширение простой экспоненциальной модели с целью явного учета вклада двух типов столкновений с передачей больших и малых порций энергии.^{58–61} В работах^{62,63} получены аналитические соотношения, связывающие основные параметры модели в форме, аналогичной используемой для простой экспоненциальной модели.

е. Стохастическое моделирование

Главное достоинство стохастического моделирования состоит в том, что оно свободно от априорных допущений о функциональной форме ядра вероятностей переходов и с одинаковым успехом может применяться для малых и больших многоатомных молекул, а также для кластеров.⁶⁴

ж. Слабые столкновения, диффузионное приближение

В пределе слабых столкновений $\langle \Delta E \rangle / kT \ll 1$ основное кинетическое уравнение (8) переходит в уравнение диффузии по шкале энергий, для которого известны точные решения. Это обстоятельство, в частности, обусловило довольно большую популярность данного приближения. Трое с сотр.,¹⁴ в работах которых приближение, казалось бы, хорошо выполняется, также расширили число приверженцев модели слабых столкновений.

2. Экспериментальные данные по функциональной форме ядер $P(E'|E)$

Отметим, что до последнего времени наиболее широко использовалась экспоненциальная модель. Достоинством этой модели является наглядность, возможность получения решения ОМУ в аналитическом виде, а также то, что функциональная форма $P(E'|E)$ для некоторых многоатомных молекул в своих основных чертах подтверждается экспериментальными фактами. Прямое подтверждение адекватности экспоненциальной модели получено для молекулы NO_2 в экспериментах с молекулярными пучками.⁶⁵ В этих пучках один из сталкивающихся партнеров перед столкновением возбуждается лазером в область энергий ниже барьера диссоциаций. Вероятность столкновительного прыжка в распадное состояние, энергия которого выше данного барьера, хорошо описывается экспоненциальной зависимостью.

Данные работы⁶⁵ «ставят» перед теорией и более общий вопрос о выделении основных факторов, которые позволяют широко применять простые экспоненциальные зависимости для энергетических переходов различных релаксационных процессов: колебательно-колебательных ($V-V$), колебательно-вращательных ($V-R$), вращательно-поступательных ($R-T$).

Насколько хорошо экспериментальные данные⁶⁵ могут интерпретироваться в рамках более общей биэкспоненциальной модели? Сопоставление результатов работы⁶⁵ и измерений $\langle \Delta E \rangle$ по излучению NO_2 в ударных волнах проведено ниже.

Физически наиболее обоснованными являются статистическая и столкновительно-статистическая модели энергообмена. Значительно реже применяются другие модели. В большинстве работ подчеркивается, что при описании кон-

стант скорости мономолекулярного распада (по крайней мере в квазистационарном приближении) результаты расчетов малочувствительны к функциональной форме ядра (см. уравнение (8)), но зависят от эффективной полуширины ядра — $\langle \Delta E \rangle$. Несколько иная ситуация для нестационарного процесса. В работе⁶⁶ было показано, что инкубационные характеристики распада молекулы N_2O неплохо описываются с использованием экспоненциального ядра с параметрами, зависящими от энергии возбуждения.

Разнообразие форм применяемых ядер позволяет при сопоставлении результатов решения ОМУ с экспериментальными данными оценить различные аспекты процессов энергообмена с участием ВВС и выделить основные среди них. При таком сравнении может быть установлена разумная степень детализации описания энергообмена ВВС, которая определяется степенью информативности эксперимента.

Поскольку выбор той или иной модели достаточно произволен, необходимо иметь в виду некоторые принципиальные ограничения каждой из них. Так, статистическая модель явно дает верхнюю границу передаваемых энергий, а лестничная модель фиксирует порцию $\langle \Delta E \rangle$ достаточно произвольно, что иногда требует дополнительного анализа.

Проблеме описания кинетических превращений с участием ВВС на базе решения ОМУ посвящено множество публикаций. Почти во всех работах речь идет об описании с помощью ОМУ результатов измерений констант скорости химических реакций при термической, химической и оптической активации.

Удовлетворительного согласия с экспериментом удается достичь в рамках различных моделей энергообмена, поскольку макроскопические константы скорости малочувствительны к уровню детальности описания поведения возбужденных состояний на микрокопическом уровне. Формально это связано с тем, что макроскопическая константа скорости определяется как результат осреднения микрокопической константы скорости $k(E)$ по функции распределения

$$k_{\text{macro}} = \int_{E_0}^{\infty} k(E)f(E)dE,$$

где $k(E)$ — микрокопическая константа скорости, зависящая от энергии возбуждения E . Ясно, что анализ наблюдаемых особенностей непосредственно функции $f(E)$ способен дать существенно большую информацию о процессах с участием ВВС.

VI. Квазистационарные распределения заселенностей высоковозбужденных состояний для мономолекулярного распада и бимолекулярных реакций

Рассмотрим особенности ФР в реакциях за ударными волнами. В процессе распада молекул после быстрого нагрева в ударной волне можно выделить две стадии — быструю (при термическом возбуждении в ударных волнах характерная ее длительность $\sim 0.5-10$ мкс, в условиях многофотонного лазерного ИК-возбуждения — $\sim 10^{-8}$ с), связанную с процессами активации до барьеров химических превращений ВВС, и медленную, обусловленную собственно разложением молекул. В ходе второй стадии ФР по энергетическим уровням можно считать квазистационарной. В этом случае правая часть уравнения (8) приравнивается нулю. Нетрудно заметить, что форма квазистационарной ФР зависит только от соотношения констант скоростей химической реакции и процесса дезактивации.

Молекула CF_3I оказалась одним из наиболее удобных объектов для изучения процессов с участием ВВС с энергией, близкой к энергии барьера мономолекулярного распада по связи $\text{C}-\text{I}$. Выделим два подхода к интерпретации результа-

тов абсорбционных измерений. Первый, развитый в работах^{34,45}, базируется на использовании «горячих полос» поглощения для восстановления квазистационарного распределения ВВС с применением описанного выше аппарата перехода от парциальной функции распределения по связи $C-I$ к распределению по полной колебательной энергии. Полученные результаты представлены на рис. 4.

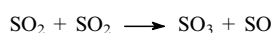
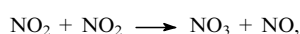
При втором подходе, рассмотренном в работе⁶⁷, используют регистрацию изменений поглощения в «горячих полосах» после импульсного лазерного возбуждения молекулы CF_3I . Цель такого рода экспериментов состояла в том, чтобы, сравнивая поглощение на разных длинах волн, найти скорость спонтанного распада ВВС с энергией выше энергий барьера распада, а затем сопоставить результаты измерений с расчетами по теории РРКМ. Интерпретация измерений затруднена из-за наличия «холодного» и «горячего» ансамблей молекул CF_3I и влияния столкновений.

1. Трехатомные молекулы

При изучении трехатомных молекул эксперименты проводили с NO_2 , N_2O , SO_2 , CO_2 и O_3 . Особенно удобны для спектроскопических наблюдений молекулы NO_2 и SO_2 . Во-первых, они имеют «вложенный» в основное состояние возбужденный электронный терм, находящийся в квазиравновесии с высокими колебательными уровнями основного состояния. Это дает возможность проводить измерения как по «горячим полосам» поглощения, так и по эмиссии в УФ- и видимой областях спектра.^{45,49}

Надежные результаты измерений скорости релаксации на нижних колебательных уровнях в зависимости от температуры и партнеров по столкновениям, а также данные по релаксации ВВС позволяют «построить» полную картину энергообмена от самого «дна» потенциальной ямы до распадных состояний выше барьера, включая $E-V$ -переходы.

Во-вторых, для молекул NO_2 и SO_2 исследованы бимолекулярные реакции с энергиями активации, существенно более низкими, чем барьеры распада. Напомним, что вопрос о роли колебательного возбуждения молекул в преодолении барьера бимолекулярных реакций еще далек от разрешения. Поэтому анализ экспериментально наблюдаемого обеднения распределения заселенностей энергетических уровней вблизи барьеров бимолекулярных реакций

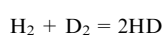


дает материал, который в сочетании с интерпретацией в рамках решения ОМУ может помочь существенному прогрессу в понимании проблем, касающихся реакционной способности высоковозбужденных молекул при столкновениях.

Попытки нахождения бимолекулярных обменных реакций, протекающих по схеме с разделением процесса на стадию активации и последующую собственно химическую стадию, имеют давнюю историю, не лишенную известного драматизма.⁶⁸



Здесь AB и CD — молекулярные реагенты, M — любая из частиц смеси, в том числе и инертный партнер, AB^* — активная молекула, набравшая в стадии (I) колебательную энергию, достаточную для химического взаимодействия с обменом атома или радикала в процессе перегруппировки (II). Неудачно выбранный¹⁴ для экспериментальных исследований (в силу большой чувствительности к искажающему влиянию примесей) первый модельный пример



в значительной мере скомпрометировал саму идею активационного механизма.

Первое экспериментальное подтверждение активационный механизм бимолекулярных реакций получил на примере реакций с участием оксидов азота.^{69–71} Макроскопическое проявление неравновесности, вызванное обеднением заселенности состояний AB^* в реакции (II), найдено в виде зависимостей наблюдаемых констант скорости $k_{набл}$ от соотношения реагирующих компонентов и наличия инертного разбавителя. По аналогии с кривыми для мономолекулярных реакций соответствующие кривые для бимолекулярных реакций были названы переходными. Обеднение по сравнению с равновесным распределением ВВС реагирующих молекул NO_2 и SO_2 , найденное с помощью спектроскопических методов в ударных волнах (см. рис. 5), прямо подтверждает активационный механизм обменных реакций. Полученное распределение хорошо коррелирует с макроскопическими зависимостями $k_{набл}$ от состава смеси.

Подробное обсуждение всех аспектов, связанных с макроскопическими проявлениями неравновесности в бимолекулярных реакциях, можно найти в работах^{69–71}. Отметим, что в последние годы идея активационного механизма бимолекулярных реакций и соответственно возможности проявления неравновесных эффектов вновь стали привлекать внимание исследователей.^{72–74} Однако расчеты носят чисто иллюстративный характер.

2. Кластеры железа

Авторами работы⁷⁵ обнаружены неравновесные эффекты при высокотемпературном распаде кластеров в ударных волнах. В частности, о таких эффектах свидетельствует факт, что температуры кластеров T_c и окружающего газа T_g могут сильно отличаться, причем $T_c < T_g$. Современный уровень развития спектроскопии кластеров не позволяет осуществить зондирование распределения ВВС так же, как для молекулярных объектов. Однако спектроскопическими методами удалось непосредственно продемонстрировать обеднение распределения ВВС для кластеров железа, имеющих в своем составе порядка тысячи атомов.

VII. Механизм энергообмена и экспериментальные данные

1. Траекторные расчеты

Траекторные расчеты принадлежат к числу наиболее эффективных методов исследования динамики энергообмена ВВС многоатомных молекул при столкновениях. До последнего времени эти расчеты носили в основном иллюстративный характер в силу нескольких обстоятельств. Во-первых, как правило, используется пробный потенциал. Во-вторых, такие расчеты технически трудно выполнить для достаточно большого числа траекторий, и нет четкого критерия, разделяющего упругие и неупругие столкновения, по которому можно судить о свершении энергообмена. В-третьих, неясна связь между результатами траекторных расчетов и расчетов в рамках ОМУ. В-четвертых, траекторные расчеты проводятся с конкретной парой сталкивающихся партнеров и возможность переноса установленных закономерностей на другие пары сталкивающихся молекул представляет собой отдельную задачу.

Только в последнее время большинство из этих трудностей в той или иной мере удалось преодолеть. Например, в работе⁵⁹ с помощью траекторных расчетов для столкновений CS_2 с CO нашли распределения вероятностей $P(E|E')$ во всем диапазоне энергий от 0 до 100 ккал·моль⁻¹, а затем использовали его при решении ОМУ для описания релаксации первоначально возбужденных молекул.

Системный подход к решению проблемы энергообмена ВВС следует рассматривать как наиболее продуктивный, и в этой связи стоит выделить качественные закономерности, выявленные в работах^{61, 76, 77}.

1. Результаты траекторных расчетов для переходов при столкновениях CS₂ с СО хорошо согласуются с расчетами с использованием биэкспоненциальной модели для вероятностей переходов при условии, что показатели экспонент линейно зависят от энергии.

2. Решение ОМУ с биэкспоненциальной функцией для $P(E|E')$ хорошо согласуется с траекторными расчетами.

3. Расчеты с использованием простой экспоненциальной модели с независимым от энергии характеристическим размером «энергетического прыжка» плохо согласуются с траекторными расчетами, однако введение линейной зависимости этого параметра от энергии существенно меняет ситуацию. Расчеты по такой «усовершенствованной» экспоненциальной модели хорошо передают закономерности энергообмена.

4. Столкновения с передачей больших порций энергии (сильные столкновения) дают значительно больший вклад в общий поток энергообмена, чем слабые столкновения. Иначе говоря, вклад сильных столкновений в среднюю порцию передаваемой энергии является основным, несмотря на то что доля таких столкновений относительно невелика.

Траекторные расчеты для небольших многоатомных молекул используются в основном для определения соотношения слабых и сильных столкновений (в частности вкладов $V-V$ - и $V-R$ -переходов).^{59, 76, 77} Для больших молекул такие расчеты демонстрируют важность множественных «дребезжащих столкновений»^{§ 77, 78}.

Траекторные расчеты позволяют наиболее полно выявить детали различных механизмов релаксации ВВС многоатомных молекул при столкновениях. Можно выделить четыре типа столкновений с энергообменом ВВС.⁷⁹

1. Прямые единичные столкновения атома буферного газа с атомом возбужденной молекулы длительностью менее 300 фс. Так, ~60% неупругих столкновений молекул толуола и атома аргона можно отнести к прямым, и они дают 50% потока энергообмена.

2. «Дребезжащие» столкновения, длительность которых больше, чем у прямых, но меньше, чем необходимо для полного внутримолекулярного перераспределения $\tau_{\text{rel}}(\text{IVR})$. Во время столкновения атом как бы совершает несколько прыжков от одного места к другому в многомерном потенциале атом-многоатомная молекула. Такие столкновения составляют ~30% всех неупругих столкновений.

3. Столкновения с образованием комплекса, длительность которых больше, чем $\tau_{\text{rel}}(\text{IVR})$. В таком комплексе энергия распределяется статистически среди всех колебательных мод и для расчетов применима теория РРКМ. Доля таких столкновений для молекул толуола и аргона очень мала.

4. Суперстолкновения, в которых передается очень большая энергия. Однако доля их мала, всего ~0.1%.

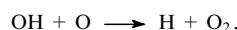
Интерпретация первых трех типов столкновений может быть проведена с использованием модифицированного релаксационного уравнения с учетом баланса колебательной энергии. Кроме того, получены уравнения для $\langle \Delta E \rangle$ для различных предельных случаев механизмов энергообмена, а также обоснована независимость $\langle \Delta E \rangle$ от температуры.⁷⁹

Один из наиболее наглядных механизмов энергообмена ВВС многоатомных молекул при столкновениях сводится к последовательности $R-T$ -переходов с последующим быстрым внутримолекулярным перемешиванием энергии.⁸⁰ Характерная величина $\langle \Delta E \rangle$ для этого механизма составляет ~ RT . Результаты траекторных расчетов для столкновений молекул SO₂ и атома Ar хорошо согласуются с резуль-

татами расчетов с использованием модели $V-R-T$ -релаксации. Это означает, что динамика колебательного движения на временном масштабе единичного столкновения для таких расчетов не существенна.

2. Влияние возбужденных электронных термов в реакциях и энергообмене ВВС

В процессе мономолекулярного распада и обратного ему процесса рекомбинации часто принимают участие частицы с незаполненными электронными оболочками. Следовательно, можно ожидать проявления эффектов тонкой структуры. В работе⁸¹ рассмотрено несколько примеров, иллюстрирующих возможный масштаб таких эффектов. Первый пример относится к реакции

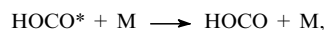


рассмотренной в предположении, что реакция протекает в пределах только одной основной поверхности потенциальной энергии. При этом

$$k(T) = f_{\text{el},0}(T) k_0(T),$$

где $f_{\text{el},0}(T)$ — термическая заселенность двух нижних электронных состояний, ведущих к образованию комплекса $f_{\text{el},0}(T) = g_{\text{el},0}/Q_{\text{el}}(T)$; $g_{\text{el},0}$ — статистический вес состояния, $Q_{\text{el}}(T)$ — комбинированная статистическая сумма реагентов, $k_0(T)$ — константа скорости реакции между частицами, находящимися в нижних электронных состояниях. Эксперименты показывают, что уменьшение термической заселенности нижних компонент тонкой электронной структуры радикала OH и атома O с увеличением температуры ведет к уменьшению скорости реакции, поскольку высшие компоненты, видимо, не дают вклада в реакцию. Следовательно, приведенная выше зависимость для $k(T)$ экспериментально подтверждается.

Второй пример касается реакции



для которой экспериментально найден предел по высоким давлениям (k_∞). Режим реакции при низких давлениях (k_0) хорошо известен. Первый этап реакции определяется захватом, на втором этапе значительно влияние обратного процесса — распада активного комплекса HOCO*. Если только нижние компоненты тонкой структуры OH дают вклад в реакцию, то, сравнивая расчетные и экспериментальные значения константы скорости, можно найти ожидаемый вклад эффекта тонкой структуры.

Возможное влияние электронных термов на процессы столкновительного энергообмена было проверено на примере молекулы NO₂. Известно, что состояния 2B_2 и 2A_1 сильно смешаны. Другие электронные состояния, которые не связаны оптически, могут быть связаны столкновительно. Сильная связь состояний 2B_2 и 2A_1 промотирует внутримолекулярный обмен, и при лазерном возбуждении молекул в районе барьера диссоциации колебательное движение высоковозбужденной молекулы NO₂* хаотизируется. Видимо, именно этим объясняется отсутствие эффектов, связанных с отдельными состояниями для спектра продуктов столкновительно индуцированной диссоциации.

В пользу предположения о важной роли электронного терма в процессе релаксации NO₂ свидетельствуют данные работ^{82, 83}. В соответствии с этими данными порция передаваемой при столкновениях энергии резко возрастает, начиная с уровней, соответствующих местоположению возбужденного терма. Однако измерения в скрещивающихся пучках не показали влияния этого терма на параметры энергообмена.⁶⁵ Указанное противоречие можно разрешить только на основе более детального описания релаксации ВВС.

§ Данным термином обозначено свойство одноатомного партнера по столкновению последовательно несколько раз сталкиваться с несколькими атомами возбужденной многоатомной молекулы.

3. Обратная электронная релаксация, $V-E$ -обмен

Молекулы, имеющие электронно-возбужденный терм, «дно» которого находится ниже барьера диссоциации, — благоприятные объекты для исследования энергообмена. Электронно-возбужденные состояния таких молекул оказываются, как правило, сильно связанными с высокими колебательными уровнями основного состояния (см. рис. 1). Однако сказать, насколько сильна такая связь, можно, зная скорость энергообмена между этими состояниями.

В бесстолкновительном режиме смешивание состояний (эффект Дугласа) сильно удлиняет радиационное время жизни, например для NO_2^* вблизи барьера диссоциации оно более 50 мкс. Длительное время жизни молекул в возбужденном состоянии (τ) удобно для «транспортировки» возбуждения в молекулярном пучке.⁶⁵ Для SO_2 этот эффект наиболее выражен.

Явление обратной электронной релаксации (ОЭР) использовано при прямых измерениях времени установления квазистационарного режима диссоциации (t_{ss}) для молекул NO_2 и SO_2 .^{56, 84, 85} Варьирование содержания SO_2 в смеси с аргонном, полного давления, температуры, спектрального интервала регистрации эмиссии позволило выделить в суммарном времени установления квазистационарного режима диссоциации составляющую, связанную с процессами $V-E$ -обмена.

Эффективность ОЭР применительно к процессу резонансного ИК-возбуждения оценивалась в работах^{12, 88}.

4. Колебательная релаксация молекул в электронно-возбужденных состояниях

Релаксация колебательной энергии в пределах электронно-возбужденных термов исследована плохо, поскольку суммарная энергия в этих состояниях мала, а процесс колебательной релаксации трудно отделить от сопутствующих процессов обмена энергией.

В последнее время с помощью лазерного возбуждения и LIF-спектроскопии высокого разрешения удалось измерить времена колебательной релаксации для молекул OH (см.⁸⁹) и SO_2 (см.⁹⁰). Релаксация двухатомных молекул находится несколько в стороне от основной темы, но ситуация для SO_2 заслуживает комментария.

Константа скорости колебательной релаксации SO_2 в пределах основного терма при $T = 300 \text{ K}$ имеет значение $5 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ ($M = \text{Ar}$).⁹¹ В то же время релаксация в пределах возбужденного терма протекает в ~ 20 раз быстрее,⁹⁰ т.е. скорость релаксации намного больше скорости тушения флуоресценции состояний $^3B_1(0,1,0)$, $^3B_1(0,2,0)$, $^3B_1(1,0,0)$ молекулы SO_2 . Отметим, что тушение флуоресценции состояния $^3B_1(0,0,0)$ протекает в 20 раз медленнее. Теоретические модели для описания экспериментальных данных пока не разработаны.

5. Зависимости релаксации высоковозбужденных состояний молекулы от температуры, партнеров по столкновению, степени возбуждения

Вопросы, вынесенные в заголовок данного раздела, применительно к релаксации нижних колебательных уровней малых молекул решены почти полностью, что и отражено в литературе (см., например,¹⁵).

Не столь благоприятна пока ситуация с ВВС многоатомных молекул, тем более что следует принимать во внимание колебательные степени свободы не только основного, но и электронно-возбужденного термов.

Обратимся к энергетической зависимости скорости релаксации ВВС. Существуют молекулы, для которых возможно построение целостной картины релаксации от нижних колебательных уровней до барьера диссоциации. В первую

очередь это относится к молекуле NO_2 , характеризующейся исключительно удобными спектроскопическими особенностями. Поэтому на ней апробированы разнообразные методы.

Если речь идет об описании на языке констант скоростей, то поставленная задача для трехатомных молекул (в том числе и для NO_2) решена авторами статей^{49, 51}. В этих работах в рамках единого подхода, основанного на решении ОМУ, описаны температурные зависимости трех основных релаксационных характеристик — константы скорости распада в пределе низких давлений, длительности инкубационной фазы и релаксации по нижним уровням (рис. 6).

В отношении $\langle \Delta E \rangle$ ситуация более противоречивая. В соответствии с результатами работ^{69–71, 86, 87} в общем потоке активирующих столкновений замечен вклад столкновений с передачей больших порций энергии (см. табл. 1). Анализ экспериментального материала, полученного в ударных волнах, позволяет сделать следующие выводы.

Во-первых, в самой нижней части энергетической шкалы $V-T$ -обмен протекает с передачей колебательных квантов $600–2000 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от температуры с вероятностью от 10^{-2} до 10^{-3} .

Во-вторых, в середине энергетической шкалы порция передаваемой энергии $\langle \Delta E \rangle$ для NO_2 составляет $\sim 60 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ (см. табл. 1), т.е. $\sim 4RT$ при $T \approx 2000 \text{ K}$.

В-третьих, активационный механизм бимолекулярных реакций дает β_c для высоковозбужденных состояний молекулы NO_2^* с энергией, близкой к барьеру бимолекулярных реакций.

В-четвертых, для переходов около барьера диссоциации есть независимые данные по β_c , находящиеся в диапазоне $0.1–0.01$ ($M = \text{Ar}, \text{He}, \text{CO}_2$).⁶⁹

В двухканальной модели для параллельного протекания би- или мономолекулярной реакции $\langle \Delta E \rangle \approx RT$ и $\sigma_E/\sigma_g = 0.1–0.01$ (см.^{69–71} и комментарий к этим параметрам в работах^{104, 105}).

Таким образом, на основе экспериментов с применением метода конкурирующих каналов и абсорбционно-эмиссионной спектроскопии умеренного разрешения удалось построить самосогласованную картину для всей шкалы колебательной энергии молекулы.

Иная ситуация для данных, полученных на основе методов высокого спектрального разрешения. В работе⁸³ для молекулы NO_2 средняя порция передаваемой энергии составляет $\sim 1300 \text{ см}^{-1}$, т.е. $\sim 10RT$ при 300 K , что согласуется с результатами, приведенными в табл. 1, а также

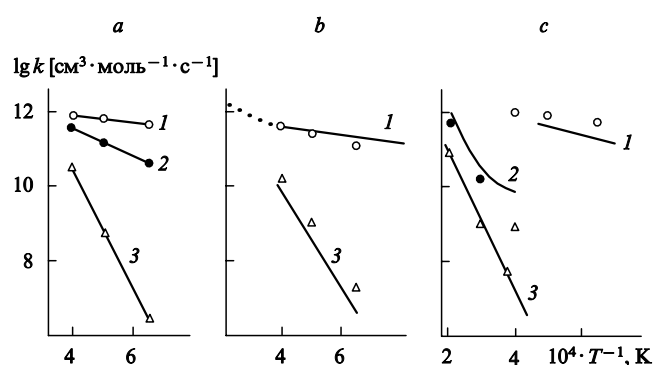


Рис. 6. Экспериментальные и расчетные температурные зависимости констант скоростей различных кинетических процессов с участием ВВС для молекул NO_2 (a), N_2O (b) и SO_2 (c).⁵¹

1 — константа скорости релаксации; 2 — константа скорости инкубационной стадии; 3 — константа скорости диссоциации в квазистационарном режиме; линии — аппроксимация экспериментальных данных в ударных волнах, точки — результаты численного решения ОМУ.⁵¹

Таблица 1. Результаты измерений средней порции передаваемой энергии при столкновениях (ΔE) и отношения сечений энергообмена (σ_E) и газокинетического (σ_{gk}) для нижней энергии терма (E_0) в диапазоне наблюдаемой энергии ($\langle E \rangle$).

Молекула	Терм	E_0 кДж · моль ⁻¹	$\langle E \rangle$	ΔE	T, K	$\sigma_E/\sigma_{\text{gk}}$	Способ возбуждения
<i>Эмиссионные измерения</i>							
SO ₂	¹ A ₁	0	360–422	39 ± 20	3600	0.01	Термический
	¹ A ₁	0	360–422	39 ± 20	4150	0.01	»
	¹ A ₁	0	360–422	54 ± 22	2800	0.07	»
	¹ A ₁	0	380–518	30 ± 12	3600	0.02	»
	¹ B ₁	~ 334	138–263	92 ± 40	3000	0.003	»
	¹ B ₁	~ 334	138–263	84 ± 30	3300	0.004	»
	¹ A ₂	~ 334	138–184	87 ± 25	3300	0.001	»
	¹ A ₂	~ 334	25–138	88 ± 21	3300	0.01	»
	² B ₁	501	0–84	96 ± 25	3000	0.003	»
NO ₂	² A ₁	0	42–167	58 ± 29	1800	0.02	»
	² B ₁	~ 150	84–167	≥ 100	1800	0.01	»
	² B ₂	~ 176	84–167	≥ 63	3600	0.01	Химический ^a
<i>Абсорбционные измерения</i>							
CO ₂	$x \sum_g^+$	0	425–564	100 ± 45	2600	0.05	Термический ^b
N ₂ O	$x^1 \sum^+$	0	242–373	50 ± 23	1700	0.006	»
CS ₂	$x^1 \sum^+$	0	167–268	100 ± 31	1500	~ 10 ⁻³	Импульсный лазерный ^c

^a Химический способ активации — релаксация ВВС молекул NO₂, образующихся при рекомбинации NO и O.^b Термический способ активации — релаксация ВВС после нагрева ударной волной.^c Обработка экспериментальных данных работы¹⁰⁵.

подкрепляется измерениями скорости V – T -переходов.⁹¹ Однако результаты измерений в пучке⁶⁵ дают значение $\langle \Delta E \rangle_{\text{ур}}$ в диапазоне всего 110–310 см⁻¹ и это при относительной энергии соударений молекул NO₂ и Ar, He, O₂, CO, равной ~ 750–2400 см⁻¹.

В чем здесь дело? Одна из причин расхождений, по нашему мнению, кроется в упрощенной интерпретации экспериментальных результатов. В работе⁸⁸ для этого используют простейшее уравнение релаксации диффузионного типа, которое дает неплохие результаты для верхней части шкалы энергий, но сильно искажает результаты для относительно невысоких уровней возбуждения (согласно результатам⁸⁷, в районе особой точки).

Можно предположить, что применение экспоненциальной модели для вероятностей переходов значительно улучшит возможности описания первичного материала.⁸³ Еще более интересные результаты могут быть получены, если по наблюдаемой трансформации спектра NO₂ (антисимметричного колебания) высокого разрешения будет восстановлена эволюция ФР по полной энергии, которую затем можно будет интерпретировать на основе сравнения с решением нестационарного ОМУ.

В отношении вывода о том, что активирующие столкновения в экспериментах в молекулярных пучках⁶⁵ подчиняются экспоненциальной модели, можно полагать, что при имеющейся точности измерений экспериментальный материал может быть так же неплохо описан и биэкспоненциальной моделью с учетом некоторой неизвестной пока примеси столкновений с передачей больших порций энергии.

6. Особенности столкновительного энергообмена сложных молекул

Наиболее полное исследование энергообмена при столкновениях сложных молекул выполнено с помощью ИК-эмиссионной техники регистрации при импульсном лазерном возбуждении (см. обзор¹⁸).

Наряду со свойствами, которые присущи ВВС малоатомных молекул, для многоатомных молекул характерны некоторые специфические особенности.¹⁸

Во-первых, V – R -энергообмен проявляется в столкновениях со всеми партнерами, по-видимому, благодаря вкладу взаимодействий на коротких расстояниях. Модель такого взаимодействия близка по сути к модели случайных множественных столкновений.

Во-вторых, V – V -обмен происходит благодаря диполь-дипольному взаимодействию партнеров на больших расстояниях, поэтому степень близости к резонансу между различными модами колебаний существенна.

В-третьих, увеличенная скорость V – R -обмена имеет место в тех случаях, когда у молекул тушащего газа постоянный дипольный момент, который может взаимодействовать с осциллирующими диполями возбужденной молекулы.

В-четвертых, наличие низко лежащих возбужденных электронных термов может существенно ускорить обмен энергией.

Возможности проявления различных механизмов V – T/R - и V – V -энергообмена рассмотрены в работе¹⁸, авторы которой опирались в основном на результаты помодовых измерений наведенной ИК-эмиссии молекул CO₂, использовавшихся как «тушащий» газ в столкновениях с возбужденными молекулами.

В работе⁹² обсуждалось возможное проявление квантовых эффектов в процессах энергообмена. В качестве примера рассмотрена дезактивация ВВС молекул азулена в столкновениях с Ar и He. Предсказанное в работе⁹² значительное различие эффективностей ³He и ⁴He не получило экспериментального подтверждения.¹⁸ Энергообмен в системе азулен–гелий, в отличие от системы азулен–аргон, плохо описывается методом траекторных расчетов, по-видимому, из-за неудачного выбора поверхности потенциальной энергии для данной пары.

7. О возможной роли суперстолкновений в химической кинетике

Вопрос о том, какова порция энергии, передаваемой при столкновениях возбужденных многоатомных молекул с различными партнерами, давно интересовал кинетиков. Большинство теоретических работ из-за отсутствия надежных данных выполнено в приближении сильных (SC) или слабых (weak collisions (WC)) столкновений. Соответственно имеет длинную историю и дискуссия о том, какой из этих механизмов реальнее. Во многом под влиянием работ Трое с сотр. (см. например,^{6, 14}) большинство исследователей стало склоняться в пользу преобладающей роли WC.

Особенно интенсивной эта дискуссия стала после обнаружения (экспериментально и расчетным путем⁶⁰) значительной доли столкновений с передачей больших порций энергии. Однако и ранее^{69–71} подчеркивалось, что целая серия многоканальных реакций никак не может быть интерпретирована в рамках механизма слабых столкновений WC, а $\langle \Delta E \rangle$ имеет величины порядка RT . Поскольку эффективность столкновений β_c значительно меньше единицы, т.е. столкновения никак не могут быть отнесены к чисто «сильным», стало ясно, что более оправданно применять термин «слабо-сильные» или «сильно-слабые» столкновения. Позднее в литературе ввели термин «supercollisions» (SUC) для обозначения того факта, что в общем потоке энергообмена присутствует доля столкновений с передачей больших порций энергии.

Проиллюстрируем возможную роль SUC в кинетике двумя примерами. Первый относится к влиянию SUC на положение и форму переходных кривых для реакций мономолекулярного распада при варьируемой примеси SUC к слабым столкновениям WC.⁶⁰ Даже при доле SUC, равной 0.5%, их влияние значительно и превышает типичные погрешности экспериментов. Ввиду широкой распространенности «переходных режимов» распада и рекомбинации в процессах горения и в атмосферной химии, им следует уделять больше внимания.

Второй пример касается многоканальных превращений в атомно-радикальных бимолекулярных реакциях. Большинство таких реакций протекает с образованием долгоживущего комплекса и интерпретируется в рамках статистической теории бимолекулярных реакций. Вероятность того или иного канала в решающей степени зависит от двух параметров: величины энергетического барьера соответствующего канала и $\langle \Delta E \rangle$. Очень часто в атомно-радикальных реакциях происходит замена одного радикалов на другие, имеющие различную активность в цепных превращениях. Это может многократно усиливать чувствительность суммарной реакции к типу того или иного радикала.

В работах^{93, 94} проведены модельные расчеты для двухканальных распадов в рамках экспоненциальной модели энергообмена. Однако в свете сказанного о возможной роли SUC необходимо исследовать по крайней мере «чувствительность» рекомендованных формул к примеси SUC.

8. Энергообмен в столкновениях с кластерами

Наиболее детальная информация по энергообмену кластеров получена на основе метода траекторных расчетов, а также методом молекулярной динамики.^{95, 96} Кластер обычно моделируется с помощью парного потенциала Морзе и парного взаимодействия Леннарда–Джонса между кластерами. Результаты траекторных расчетов по энергообмену конкретных кластеров, естественно, представляют самостоятельный интерес. Однако они еще более интересны в плане применимости различных моделей для энергообмена макромолекул и кластеров при столкновениях. Выделим из полученных результатов следующие:

1) параметры энергообмена зависят от структуры кластера (при фиксированной массе);

2) энергообмен с кластерами более эффективен, если частоты колебаний понижаются; масса налетающего атома и относительная скорость партнеров увеличиваются.

Эти результаты вполне согласуются с предсказаниями импульсной модели Махана,⁹⁷ согласно которой $T-V$ -переходы ускоряются по мере уменьшения параметра адиабатичности Мессе. Полезны для оценок соотношения, найденные для величины максимальной энергии, передаваемой при столкновении при нулевом прицельном параметре

$$\Delta E_{\max} = \frac{4m_g m_a}{(m_g + m_a)^2} E_{\text{rel}}.$$

Здесь m_g — масса атома буферного газа, m_a — масса атомов, составляющих макромолекулы m_M . Уравнение наиболее точно при $m_a \ll m_M$ и $m_g \ll m_M$. При усреднении по всем возможным ориентациям при столкновениях изменение внутренней энергии кластера будет

$$\langle \Delta E_{\text{int}} \rangle = \frac{\Delta E_{\max}}{2}.$$

Если все другие факторы (т.е. E_{rel} и m_a) поддерживаются постоянными, энергопередача в рамках столкновительной модели увеличивается с возрастанием m_g вплоть до максимальной величины $\langle \Delta E_{\text{int}} \rangle / E_{\text{rel}} = 0.5$ (E_{rel} — относительная поступательная энергия сталкивающихся партнеров).

Приведенные формулы хорошо подтверждаются траекторными расчетами для столкновений Ar с Al₆ или с Al₁₃, т.е. $\langle \Delta E_{\text{int}} \rangle / \Delta E_{\text{rel}}$ стремится в пределе к величине 0.5, если масса атома буферного газа велика, частоты колебаний низки, а параметр адиабатичности Мессе мал.

Оценки $\langle \Delta E \rangle$ по приведенным формулам для столкновений кластеров железа с атомами аргона хорошо согласуются с величиной, полученной при теоретическом описании разницы между температурой кластеров и газа при термическом распаде в ударных волнах.⁹⁸

Детали механизма энергообмена при столкновениях кластеров с атомами инертного газа выяснены на основе сравнения результатов траекторных расчетов с предсказаниями эргодической столкновительной модели.⁹⁶

Перечислим наиболее близкие к теме настоящего обзора закономерности такого энергообмена.

Механизм энергообмена при столкновениях кластеров зависит от интенсивности взаимодействия и изменяется от предела слабых столкновений WC до статистического предела сильных столкновений SC по мере того, как энергия взаимодействия изменяется от масштабов ван-дер-ваальсовых сил до величин, характерных для нормальной химической связи.

Для слабого взаимодействия функциональная форма вероятностей перехода при столкновениях $P(E|E')$ хорошо моделируется соотношениями частично эргодической столкновительной теории. Функциональная форма $P(E|E')$ существенно зависит от параметра эффективности столкновительного энергообмена β_E .

При столкновениях с сильным взаимодействием обнаруживается бимодальный характер для зависимости вероятностей перехода $P(E|E')$ от порции переданной энергии. Центральный пик этой зависимости соответствует слабым столкновениям, а «крылья» учитывают вклад сильных столкновений.

VIII. Нестационарные распределения заселенностей высоковозбужденных состояний

1. Инкубационная фаза реакций мономолекулярного распада и активационный предел бимолекулярных реакций

Классическая схема мономолекулярной реакции рассматривает в качестве первой стадии процесс активации, за которой следует собственно химический процесс разрыва или перегруппировки связей в активной молекуле с энергией выше барьера соответствующего процесса. Ограничимся для простоты двумя наиболее распространенными типами активации — термической при столкновениях и оптической при многофотонном возбуждении ИК-излучением (см. рис. 1). Оба типа активации дают пример активации «снизу». Скорость процесса в целом мала вплоть до того момента, когда заселенность активных состояний молекул достигнет квазистационарного (необязательно равновесного) уровня. При такой активации надо пройти всю «лестницу» колебательных состояний до барьера. В большинстве работ время этого процесса называют инкубационным и оно, как правило, мало по сравнению с основным временем реакции при сформировавшейся квазистационарной функции распределения. Правильнее назвать этот отрезок временем релаксации функции распределения. Для термических реакций эти времена сближаются с ростом температуры и, более того, могут быть реализованы условия, когда вся фаза распада протекает нестационарно и заселенность для большей части функции распределения (в том числе в окрестности максимума) мала. Для таких ситуаций разделение на инкубационную и квазистационарную фазы уже неправомерно.

Понятно, что результаты измерения длительности инкубационной фазы τ_{inc} при исследованиях мономолекулярного распада несут в себе важную информацию о процессах энергообмена по всей шкале энергий (снизу до барьера). Измерение τ_{inc} для мономолекулярного распада в ударных волнах представляет собой трудную задачу. Достаточно полно (с применением эмиссионной техники для возбужденных электронных термов) решили эту задачу только для трехатомных молекул.^{45, 49}

Полученные результаты удалось интерпретировать в рамках решения ОМУ с привязкой к экспериментальным данным по релаксации для нижних колебательных уровней (см. рис. 6).

Теоретические расчеты инкубационной фазы для процесса бесстолкновительной диссоциации, индуцированной резонансным ИК-излучением, выполнены Трое.⁹⁹ Длительности инкубационной и квазистационарной фаз для этого процесса сопоставимы, и если не учитывать этот факт, то при сопоставлении результатов, полученных разными авторами, по эффективным константам скорости и выходу продуктов могут возникнуть недоразумения. Сравнивать результаты измерений макроскопических констант скорости имеет смысл только при одинаковой форме функции распределения по внутренней энергии реагентов!

Несмотря на то что длительность τ_{inc} , по сути, есть характеристика интегрального процесса, в работе⁶⁶ удалось на основе интерпретации τ_{inc} получить интересные результаты по энергетической зависимости скорости релаксации от степени колебательного возбуждения молекулы.

Подробный анализ работ по инкубационным характеристикам τ_{inc} реакций мономолекулярного распада при термической активации в газе и за счет столкновений на стенке проведен в работе⁵⁰. В частности, отмечены недостатки расчетов τ_{inc} в рамках простейшей экспоненциальной модели с независимыми от энергии параметрами энергообмена. Эти недостатки были преодолены в работах^{49, 51}.

2. Трансформация распределения высоковозбужденных состояний

Моделирование кинетических процессов с участием ВВС показало, что измерений одних только интегральных параметров процессов релаксации и химических превращений, а также измерений квазистационарных функций распределения недостаточно для выяснения детального механизма энергообмена и реакций высоковозбужденных молекул. В связи с этим возникает задача диагностики нестационарных функций распределения и получения информации о кинетических параметрах с участием высоковозбужденных молекул на микроскопическом уровне. Эта область исследований из-за ограниченных возможностей регистрирующей аппаратуры и отсутствия хороших теоретических моделей пока мало разработана.

Детальную информацию о процессах энергообмена можно получить, создав существенно неравновесную начальную ситуацию и наблюдая последующую трансформацию функции распределения многоатомной молекулы в результате столкновений с частицами термостата. В этом случае средняя энергия многоатомных молекул должна значительно отличаться от средней энергии частиц термостата. Такие ситуации реализуются при лазерном возбуждении молекул (молекулы «охлаждаются» в процессе столкновений), а также при термическом возбуждении молекул в ударных волнах (молекулы «нагреваются» в результате столкновений).

Существует достаточно много работ, авторы которых исследуют трансформацию начальной функции распределения, имеющую острый максимум в области высоких энергий. Такое «узкое» распределение создается за счет химической или оптической накачки. Наибольшее распространение для создания «узких» распределений ВВС получил метод, ис-

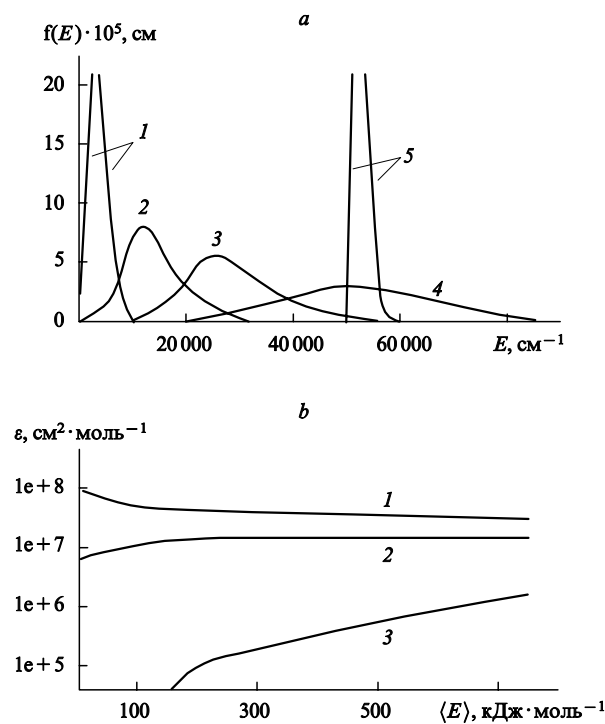


Рис. 7. Трансформация функции распределения заселенности при импульсном лазерном возбуждении (а) и зависимость коэффициента поглощения молекулами циклогептатриена от длины волны и энергии возбуждения $\langle E \rangle$ (б).¹⁴
а: T , К: 1 — 600; 2 — 1200; 3 — 1800; 4 — 2800; 5 — 300; б: λ , нм: 1 — 180; 2 — 200; 3 — 250.

пользующий внутримолекулярную конверсию, сопровождающую поглощение лазерного фотона в УФ- или видимой области спектра (рис. 7). Достоинства такой методики наглядно продемонстрированы на примере семейства замещенных циклопентатриенов, CS_2 , SO_2 , CrOCl_2 , азулена и др.^{100–104} Первичный акт поглощения с последующей быстрой внутримолекулярной конверсией позволяет сформировать микроканоническое распределение ВВС в пределах основного электронного состояния. Электронный переход в УФ-области обусловлен оптически активным колебанием многоатомной молекулы, остальные моды колебаний выступают в роли внутримолекулярного термостата, стохастизация колебательной энергии на уровне $E_{\text{int}} \simeq \hbar\nu$ происходит в пикосекундном диапазоне времен. Существенным преимуществом данной методики является четкая энергетическая определенность изначально созданного распределения молекул по полной энергии.

В работе¹⁴ был сделан вывод о том, что релаксация средней энергии молекул может быть описана простым уравнением

$$-\frac{d\langle E(t) \rangle}{dt} \simeq z(\langle E \rangle) \langle \Delta E(E) \rangle, \quad (11)$$

где $z(\langle E \rangle)$ — число столкновений «горячей молекулы» с энергией $\langle E \rangle$ с частицами термостата. Это соотношение обычно и использовалось для обработки первичного экспериментального материала по релаксации ВВС с УФ-лазерным возбуждением молекул. Для применения данного релаксационного уравнения необходимо измерить среднюю энергию $\langle E \rangle$ молекулы. Это возможно сделать, используя методы УФ-абсорбционной спектроскопии,^{48,49} ИК-флуоресценции, ИК-поглощения.^{12,13} Практически авторы всех работ используют калибровку измерительного канала поглощения, если известна функция распределения по внутренней энергии; например, на эмпирической зависимости сечения поглощения молекулы от среднего запаса полной энергии $\langle E \rangle$, которая определяется экспериментально (см. рис. 7). Спектры многоатомных молекул в равновесных условиях (каноническое распределение молекул по внутренней энергии) и при УФ-лазерном возбуждении (микроканоническое распределение) практически совпадают, если совпадают значения средней энергии этих ансамблей.¹⁴ Для трехатомных молекул SO_2 , CS_2 калибровка менее удовлетворительна.¹⁰⁵

В работах^{67, 103, 104} обоснована возможность выбора подходящей длины волны в спектре УФ-поглощения, для которой выполняется однозначная зависимость между сечением поглощения $\sigma(t)$ и средней энергией молекул. Далее кинетическая кривая поглощения с помощью зависимости $\sigma(\langle E \rangle)$ преобразуется в зависимость $\langle E \rangle(t)$, которая и используется в уравнении (11). Сечение процесса дезактивации при этом полагается равным газокинетическому. В результате у CS_2 и SO_2 в нижней части потенциальной ямы получаются величины $\langle \Delta E \rangle$ для столкновений с инертными одноатомными газами в районе $(0.01–0.001)RT$, что часто даже меньше энергии вращательных квантов молекулы. Это плохо согласуется с общей картиной колебательной релаксации многоатомных молекул.

Отмеченные выше выводы являются следствием ограниченной применимости исходных посылок, лежащих в основе интерпретации экспериментальных данных. Во-первых, анализ основного кинетического уравнения, проведенный в работе⁸⁷, показал, что уравнение (11) имеет ограниченную применимость. Оно справедливо только для систем без источников или стоков колебательной энергии в результате протекания химических реакций ВВС, а также для энергий возбуждения существенно выше уровня средней тепловой энергии молекул термостата и при условии, что $\langle \Delta E \rangle \ll E$.

В частности, вследствие игнорирования этого важного обстоятельства (см. работу¹⁴ и цитированную в ней литературу) получена сильная зависимость $\langle \Delta E \rangle$ от энергии возбуждения (или, что то же самое в контексте этой работы, сильная температурная зависимость $\langle \Delta E \rangle$).

Во-вторых, зависимость сечения поглощения от средней энергии молекул не является универсальной и для некоторых длин волн может зависеть от формы функции распределения, а следовательно, и от внешних условий активации молекул.

3. Волновые особенности трансформации распределения заселенностей при импульсном возбуждении

Рассмотрим результаты анализа свойств системы микрокинетических уравнений для заселенностей высоковозбужденных состояний многоатомных молекул при импульсном возбуждении. В работах^{86,87} получено обобщенное ОМУ для безразмерной функции распределения заселенностей при наличии источников и стоков возбужденных состояний. С помощью такого уравнения можно найти правильные предельные переходы к частным случаям активации в диффузионном приближении и по механизму сильных столкновений.

Принципиальный момент анализа заключается в выявлении особых точек кинетической системы, описываемой в рамках ОМУ, разделяющих различные динамические режимы процесса энергообмена. В зависимости от энергетической функции сечения активации при столкновении особая точка определяется либо средней энергией, передаваемой при столкновении $\langle \Delta E \rangle$, либо средней тепловой энергией частиц ансамбля sRT , где s — число осцилляторов молекулы. Вблизи особой точки кинетика энергообмена хорошо аппроксимируется диффузионным механизмом. Вдали от особых точек в области энергий $E > \max\{\langle \Delta E \rangle, sRT\}$ решение обобщенного ОМУ представляется в виде бегущей волны заселенности. Наиболее наглядные результаты получаются при использовании метода характеристик. В системе координат, связанной с движущимся фронтом заселенности, решение имеет экспоненциальный вид с характерной областью изменения, зависящей от $\langle \Delta E \rangle$. Вдали от источников и стоков возбужденных состояний, а также при $E \gg \langle \Delta E \rangle$ скорость движения фронта заселенности постоянна и только в этом случае аппроксимируется простым уравнением

$$\frac{dE}{dt} = \langle \Delta E \rangle k_i^{(+,-)},$$

где $k_i^{(+,-)}$ — константы скорости активации или дезактивации, знак «плюс» или «минус» обозначает направление движения фронта заселенности, зависящее от начальных условий. В отсутствие энергетической зависимости $\langle \Delta E \rangle$ и $k_i^{(+,-)}$ движение фронта заселенности автомодельно: его форма сохраняется и дисперсия распределения отсутствует. При приближении фронта заселенности к барьеру спонтанного распада возбужденных молекул происходит замедление волны (дисперсия распределения) (рис. 8).⁸⁷

Проведенный анализ составил основу нового способа экспериментального определения параметров энергообмена высоковозбужденных состояний многоатомных молекул. Суть его сводится к измерению фазовых и амплитудных характеристик процесса релаксации и определению формы распределения заселенностей. В простейшей постановке для решения задачи достаточно одновременно измерять кинетику изменения во времени поглощения (излучения) на двух длинах волн, отвечающих двум уровням энергии возбужденных состояний. Наиболее простые и вместе с тем достаточно информативные параметры экспериментальных кинетических кривых — индукционная фаза, связанная с временем прихода фронта заселенностей на данный уровень энергии (τ_1 и τ_2 на рис. 9) и константа скорости заселения данного

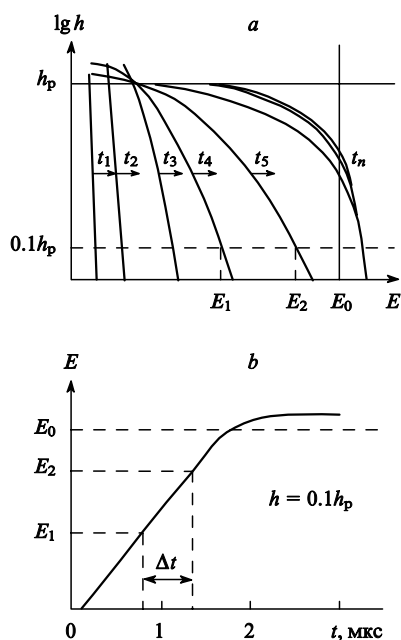


Рис. 8. Примеры численного решения ОМУ для временной эволюции безразмерной ФР, $h(E) = f(E)/f_{\text{равн}}(E)$, по колебательной энергии при термической активации в ударной волне.

h_p — уровень равновесной заселенности, E_0 — барьер распада, E_1 и E_2 — регистрируемые уровни энергии, Δt — время пробега уровня заселенности на заданном интервале энергии. *a* — форма ФР в различные моменты времени, аппроксимирующаяся соотношением $h(E) \approx e^{-\alpha E}$; где $\alpha \approx 1/\langle \Delta E \rangle$; $\Delta h(E)/[h(E)(E_2 - E_1)] = 1/\langle \Delta E \rangle$. *b* — траектория движения во времени уровня постоянной заселенности $0.1h_p$, аппроксимирующаяся уравнением $dE/dt = \langle \Delta E \rangle k_{\text{рел}}[M]$, где $(E_2 - E_1)/\Delta t = \langle \Delta E \rangle k_{\text{рел}}[M]$, $k_{\text{рел}}$ — константа скорости релаксации.

уровня ($\langle \Delta E \rangle$ характеризует форму распределения заселенностей, а $k_i^{(+,-)}$ — амплитуду заселенностей в данный момент времени).

Реализованы два способа спектроскопической регистрации волновых особенностей релаксации ВВС в ударных волнах. Первый связан с регистрацией излучения трехатомных молекул в УФ- и видимой областях спектра. Высокая чувствительность и рекордное для ударно-волновой техники временное разрешение достигнуты за счет пространственно интегрирующей схемы регистрации вдоль оси ударной трубы. Второй способ использует регистрацию «горячих» полос поглощения молекул. Важная предпосылка для осуществления количественных измерений состоит в возможности калибровки эмиссионного и абсорбционного каналов регистрации по длинам волн.

Измерения проводились с молекулами SO_2 , NO_2 и CO_2 .^{86,87} Температурный интервал измерений 1800–4000 К, давление 2–5 атм, газ-разбавитель — аргон, доля молекулярной компоненты от 0.5 до 20%. Диапазон регистрируемых энергий колебательного возбуждения составлял 10–130 кДж·моль⁻¹ для абсорбционного метода и 180–500 кДж·моль⁻¹ для эмиссионного. Во всех опытах осуществлялась одновременная регистрация как минимум на двух длинах волн. Энергетический промежуток между энергиями регистрируемых возбужденных состояний составлял, как правило, 30 кДж·моль⁻¹.

Выбранная схема регистрации позволяла четко фиксировать пробег волны заселенностей на заданном промежутке энергий (см. рис. 9). Противоположные направления пробега наблюдались для молекул NO_2 при ударно-волновом нагреве (релаксация «снизу») и при рекомбинации $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ (релаксация «сверху»). Фазовые сдвиги сигналов при двухканальной регистрации, обусловленные

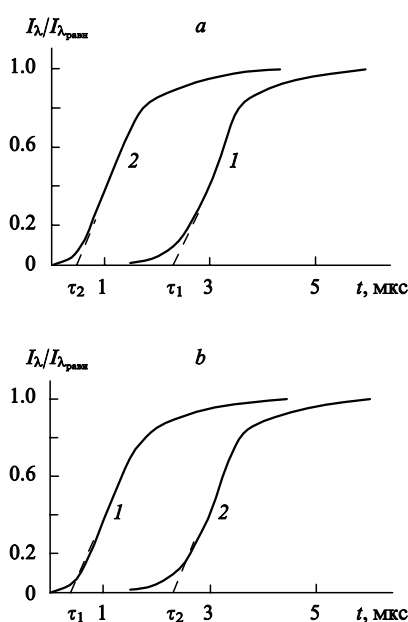


Рис. 9. «Пробег» волны заселенности в интервале энергий 212–240 кДж·моль⁻¹ молекул NO_2 (излучение в ударных волнах).

a — релаксация «сверху» в процессе рекомбинации $\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$; *b* — релаксация «снизу» в столкновениях $\text{NO}_2 + \text{Ar} \rightarrow \text{NO}_2^* + \text{Ar}$; λ , нм: 1 — 585; 2 — 500; E , кДж·моль⁻¹: 1 — 210; 2 — 240.

разницей во временах индукционных периодов τ_1 и τ_2 , лежали в диапазоне 0.3–6 мкс, а константы скорости заселения высоковозбужденных состояний при столкновениях — в интервале $3 \cdot 10^{10}$ – $4 \cdot 10^{12}$ см³·моль⁻¹·с⁻¹ (в атмосфере аргона). Регистрация распространения волны заселенности дает возможность прямого определения важного параметра энергообмена — $\langle \Delta E \rangle$. Наиболее наглядная оценка $\langle \Delta E \rangle$ получается из закона движения фронта заселенности

$$\frac{E_1 - E_2}{\tau} = \langle \Delta E \rangle k_i^{(+,-)},$$

где E_1 и E_2 — уровни энергии регистрируемых возбужденных состояний. Подчеркнем, что данный подход для нахождения $\langle \Delta E \rangle$ не использует никаких дополнительных (и, как правило, произвольных) предположений о механизме энергообмена.

Интерпретация эмиссионных и абсорбционных данных в ударных волнах позволила определить величины $\langle \Delta E \rangle$ для молекул SO_2 и NO_2 в основных и возбужденных электронных состояниях, а также для молекул CO_2 , N_2O и CS_2 в основных состояниях, которые во всех случаях оказались значительно больше RT , а эффективное сечение энергообмена σ_E существенно меньше газокинетического $\sigma_{\text{гк}}$ (см. табл. 1). Этот результат имеет принципиальное значение, поскольку дает надежную основу для выяснения реального механизма активации многоатомных молекул при столкновениях, не ограничиваясь, как это практиковалось до сих пор в подавляющем большинстве работ, произвольным выбором между двумя предельными механизмами — сильными столкновениями и диффузионным приближением. К сожалению, в опубликованных ранее работах по определению $\langle \Delta E \rangle$ форма распределения заселенностей в процессе релаксации высоковозбужденных молекул не контролировалась и при интерпретации экспериментальных данных авторы вводили кажущееся очевидным, но, по сути, произвольное допущение о том, что $\sigma_E = \sigma_{\text{гк}}$ (см.¹⁴). Результаты работ^{69–71, 86, 87} показывают, что одноканальные спектроскопические методы регистрации релаксации высоковозбужденных моле-

кул дают возможность определить только произведение $\langle \Delta E \rangle \sigma_E$. Для раздельного нахождения сомножителей необходимы двухканальные измерения с контролем формы распределения заселенностей в ходе релаксации. Отметим, что спектроскопическая регистрация квазистационарного распределения заселенностей ВВС молекул в процессе термического распада за ударными волнами, осуществленная ранее в работах ^{45, 106}, также дает возможность определить только произведение $\langle \Delta E \rangle \sigma_E$.

Регистрация нестационарных распределений заселенностей ВВС молекул в ходе релаксации лишена отмеченных выше недостатков и дает возможность раздельно находить $\langle \Delta E \rangle$ и σ_E . Очевидно, что для контроля функции распределения в ходе релаксации ВВС при столкновениях перспективно применение спектроскопии высокого разрешения. Наиболее ярко это продемонстрировано на примере молекулы NO_2 : использовался фурье-спектрометр для регистрации спектра ИК-излучения молекул NO_2 , возбужденных лазером в области $800 - 10\,000\text{ см}^{-1}$ со спектральным разрешением 1 см^{-1} и временным разрешением 0.5 мкс .⁸³ Это, действительно, великолепные аппаратные параметры и привели они к впечатляющим результатам. Удалось измерить энергетическую зависимость $\langle \Delta E \rangle$ для столкновений $\text{NO}_2^* - \text{NO}_2$ (резкий рост от $\langle \Delta E \rangle < 50\text{ см}^{-1}$ при $\langle E \rangle \simeq 13\,000\text{ см}^{-1}$ вплоть до $\langle \Delta E \rangle \simeq 1300\text{ см}^{-1}$ при $\langle E \rangle \simeq 20\,000\text{ см}^{-1}$) и сужение распределения ВВС по мере протекания процесса релаксации (рис. 10).

В начальные моменты релаксации излучение полосы $\text{NO}_2(\nu_3)$ сильно сдвинуто в «красную» сторону по отношению к «нормальной» частоте 1617 см^{-1} за счет того, что начальная часть эмиссионного сигнала обусловлена излучением высоких уровней с сильным ангармонизмом.

К сожалению, в работе ⁸³ не предпринята попытка связать наблюдаемый спектр в узкой области частот с полной колебательной энергией молекул, и для интерпретации

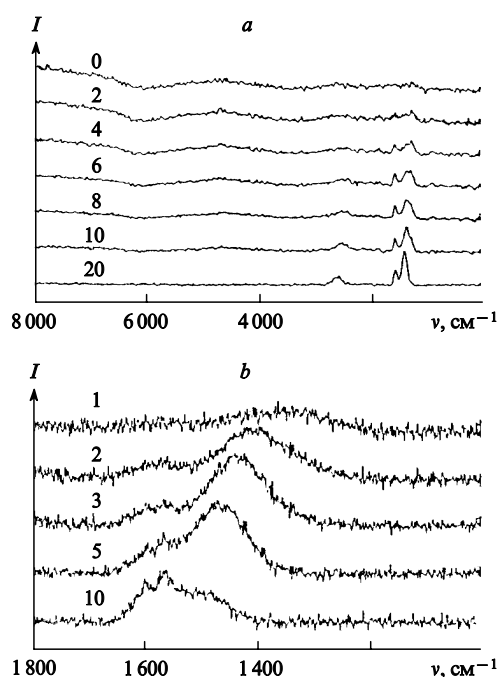


Рис. 10. Трансформация спектра излучения молекулы NO_2 после возбуждения импульсным лазером.⁸³

Регистрация методом разрешенного во времени преобразования Фурье. Разрешение 1 см^{-1} , давление NO_2 — 1.7 Торр . Числа на спектрах — промежуток времени (мкс) после лазерного импульса до начала измерения.

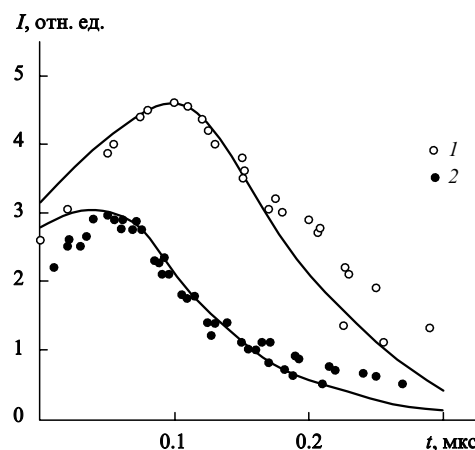


Рис. 11. Временная зависимость поглощения света в областях $\lambda = 240$ (1) и 260 нм (2) молекулами CS_2 при их импульсном возбуждении эксимерным лазером с длиной волны излучения 316 нм при $T = 1500\text{ К}$.

Точки — эксперимент,¹⁰⁵ линии — расчет по модели, развитой в работе ⁸⁷; согласие с экспериментом при $\langle \Delta E \rangle = 100\text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, $k_{\text{рел}} = 3 \cdot 10^7\text{ с}^{-1}$.

результатов этой работы было использовано простейшее релаксационное уравнение. Полагаем, что из данных работы ⁸³ можно извлечь значительно больше информации на основе описания релаксации ВВС в режиме бегущей волны заселенности (см. выше).

Хорошей иллюстрацией к сказанному служит обработка первичного экспериментального материала по поглощению в «горячих» полосах высоковозбужденных молекул CS_2 , образуемых при импульсном лазерном возбуждении в виде начального δ -образного распределения (см. рис. 7 и 11).¹⁰³ Если игнорировать наблюдаемое при двухканальной регистрации смещение кривых поглощения и обрабатывать их по одноканальной методике, как это сделано в работе ¹⁰³, то получающиеся величины $\langle \Delta E \rangle$ для «дна» потенциальной ямы оказываются очень низкими. Однако поскольку наблюдаемое смещение кривых поглощения свидетельствует о волновом характере распространения волны заселенности. Найденные величины $\langle \Delta E \rangle$ хорошо согласуются с результатами для молекул SO_2 , NO_2 , CO_2 и N_2O в ударных волнах (см. табл. 1).

Результаты работы ⁸⁷ по осредненным величинам $\langle \Delta E \rangle$ и σ_E открывают возможность решения задачи о восстановлении реальной функциональной формы энергетической зависимости вероятности переходов $P(E|E')$ при столкновениях, а также показывают значительную удельную долю столкновений с передачей больших порций энергии. В последнее время такие столкновения привлекают внимание исследователей, так как предполагается их значительная роль в высокотемпературной химической кинетике.⁶⁰

IX. Внутримолекулярная релаксация

Впервые проблема нахождения характерных скоростей внутримолекулярного обмена колебательной энергией возникла при интерпретации данных по кинетике мономолекулярных превращений, колебательной преддиссоциации и теории массспектров (см. работы ^{4, 9} и цитированную в них литературу).

Модельные представления о характере внутримолекулярной релаксации (IVR) используются во всех современных теориях элементарных химических реакций. Тесную связь между IVR и собственно актом химического превращения иллюстрирует энергетическая диаграмма процесса изомеризации (рис. 12). Квазигармоническое описание колебаний в

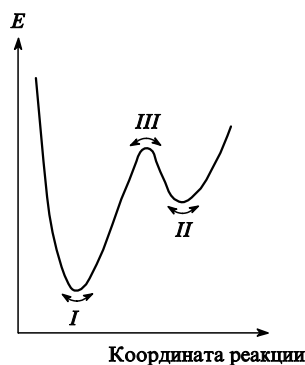


Рис. 12. Энергетическая диаграмма, иллюстрирующая переходы между различными режимами колебательного движения в многоатомных молекулах в процессе изомеризации.

$3n - 6$ нормальных колебаний исходных молекул в области исходных реагентов (I) переходят в стохастический режим колебаний в окрестности барьера реакции с вырождением по крайней мере одного колебания в поступательное движение вдоль координаты реакции с последующим формированием нового набора $3n - 6$ нормальных колебаний в области (II) продуктов реакции; III — переходная область.

нижних частях потенциальных ям исходных молекул и продуктов становится неприменимым по мере продвижения к барьеру реакции, и по крайней мере одно из нормальных колебаний вырождается в поступательное движение вдоль координаты реакции (частота колебаний при этом становится мнимой ($\omega = (k/\mu)^{1/2}$, $k < 0$)).

Современное состояние исследований по IVR изложено в ряде обзоров (см., например, ^{107–109}). Различают три динамических режима IVR, отвечающих разным уровням возбуждения на диаграмме потенциальной энергии. При малом уровне возбуждения, когда времена IVR относительно велики, особенно эффективно применение методов ИК-диагностики высокого спектрального разрешения. Во второй и значительно более протяженной промежуточной области энергий колебательного возбуждения регистрация кинетики IVR осуществляется чаще всего методами спектроскопии высоких колебательных обертонов, формирования ВВС с помощью стимулированной эмиссии и флуоресцентной спектроскопической регистрации. Третья группа исследований относится к области высоковозбужденных состояний выше порогов реакций диссоциации, изомеризации и т.д.

Приведем два примера конкретных результатов по IVR. Первый иллюстрирует зависимость скоростей IVR от структуры и/или плотности состояний. Измерения производились методом ИК-спектроскопии высокого (0.0005 см^{-1}) спектрального разрешения применительно к C—H-связи молекул углеводородов, охлажденных в сверхзвуковой струе. Результаты для семейства молекул $R-C\equiv C-H$ с различными концевыми группами представлены в табл. 2.

Можно видеть, что скорость IVR слабо зависит от природы групп-заместителей: изменяется не более чем в 2 раза при вариации плотности числа состояний на ~ 2 порядка. Сокращение τ_{IVR} примерно на порядок наблюдается лишь для фторзамещенных при возрастании плотности колебательного спектра на 7 порядков.

Второй пример относится к конкуренции между IVR и преддиссоциацией. Интересная схема для наблюдений этого явления реализуется для слабосвязанных кластеров, когда даже возбуждение основного колебания в ближней ИК-области дает энергию возбуждения большую, чем прочность связи. На рис. 13 представлены измеренный и расчет-

Таблица 2. Характерные времена IVR для семейства замещенных ацетилена.¹⁰⁷

Молекула	τ_{IVR} , пс	Плотность колебательного спектра, число состояний на 1 см^{-1}
$CH_2(OH)-C\equiv CH$	500	20
$HC\equiv CCH_2CH_3$	270	22
$(CH_3)_3CC\equiv CH$	200	490
<i>gauche</i> - $CH\equiv CC(CH_3)_2H$	240	2400
<i>trans</i> - $CH\equiv CC(CH_3)_2H$	440	2400
$(CD_3)_3CC\equiv CH$	40	2800
$(CF_3)_3CC\equiv CH$	60	10^{11}

ный спектры ν_5 антисимметричного валентного колебания DF в тримере $(DF)_3$ с водородными связями.¹¹⁰ Осредненный контур полосы соответствует циклической структуре D_{3h} , видна также тонкая структура, соответствующая гораздо более плотному спектру (различие на три порядка), чем ожидаемый для жесткой молекулы при 10 К. Этот спектр соответствует DF-колебанию с кольцевыми модами, при наличии смещения между различными структурами за счет IVR. Такого рода смещение обеспечивает энергию возбуждения, достаточную для разрыва одной водородной связи в кольце и образования энтропийно более выгодного гибкого линейного изомера, характерное время перехода ~ 40 пс. Размыкание кольца тримера, также соответствующего разрыву водородных связей, происходит в 10–100 раз быстрее, чем преддиссоциация в димере DF. Столь большая разница в скоростях может быть связана с влиянием напряжения кольцевой структуры на динамику разрыва водородных связей.

Важные вопросы, касающиеся особенностей IVR в разреженном и плотном спектрах, обсуждаются во многих рабо-

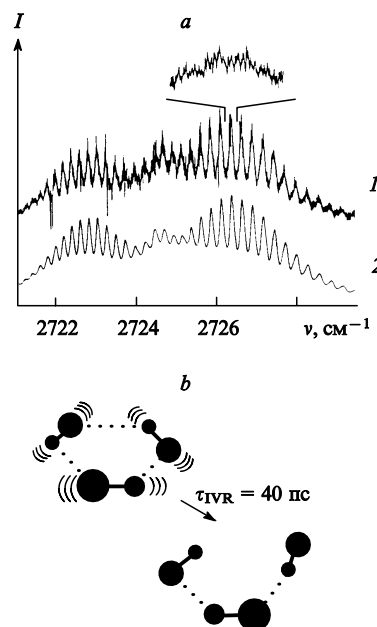


Рис. 13. ИК-спектр высокого разрешения в области антисимметричного колебания DF в тримере $(DF)_3$, образованном при охлаждении в сверхзвуковой струе до температуры 10 К (a) и схема переходов между двумя структурами тримеров с водородными связями (b).¹⁰⁷ 1 — эксперимент, 2 — расчет.

тах (см., например,⁹). Последние достижения в теории IVR изложены в статье¹¹¹.

1. Механизмы внутримолекулярной релаксации и спектроскопические данные

Рассмотрим результаты изучения механизмов и скоростей IVR. Наличие тяжелых атомов в молекуле может вызывать замедление IVR.¹¹² Это явление можно интерпретировать как в рамках простых моделей молекул типа XY_n с одинаковыми легкими атомами Y и тяжелым центральным атомом X ,¹⁰ так и в рамках модели локальных мод колебаний.^{113, 114}

Другой механизм, ведущий к высокой скорости IVR, рассматривает связь мод колебаний через серию резонансов низкого порядка.^{115, 116}

Один из наиболее важных обнаруженных в последнее десятилетие фактов состоит в том, что существует достаточно широкий диапазон возможных временных масштабов для IVR, причем с сильно изменяющимися шкалами в пределах одной молекулы^{117, 118} и большими различиями для разных типов химических групп.^{119, 120} Характерным примером могут служить высоковозбужденные колебания CH в алкильной и ацетиленовой группах. Изучаются такие коле-

Таблица 3. Времена внутримолекулярной релаксации IVR для первоначального возбуждения колебания группы CH в алкильных и ацетиленовых соединениях.⁹

Соединение	τ_{IVR} , пс
<i>Алкильные соединения</i>	
X_3CH ($X = D, F, Cl, Br, CF_3$)	< 0.1
XF_2CH ($X = D, Cl, CF_3$)	< 0.1
<i>Ацетиленовые соединения</i>	
$(CX_3)_3CCC=CH$ ($\nu = 1$) ^a	
$X = F$	$\geq 10 - 20$
$X = H$	> 200
$X = D$	≥ 40
$(CH_3)_3Si-C\equiv C-H$ ($\nu = 1$) ^a	≥ 2000
$CH_3CH_2C\equiv C-H$	> 269

^a ν — номер колебательного уровня.

бания методом колебательной спектроскопии обертонов молекул, обеспечивающим спектральное разрешение лучше 0.1 см^{-1} (табл. 3).

Наличие внутренних вращений (таких как метильные группы) также способствует высокой скорости IVR.^{22, 121}

2. Скорость внутримолекулярной релаксации в зависимости от энергии возбуждения

Для интерпретации кинетических данных по реакциям ВВС многоатомных молекул важно иметь достаточно точные и вместе с тем простые соотношения, пригодные для выполнения оценок по скорости IVR. Такая задача была решена авторами работы⁷¹ с использованием аппарата теории случайных функций. Получены соотношения для оценок энергетической зависимости времени стохастизации колебательного движения, хорошо согласующиеся с результатами траекторных расчетов

$$\tau_c \omega = (7 \div 20) \frac{E_0}{\hbar \omega \nu^3},$$

(E_0 — барьер диссоциации, ω — средняя частота колебаний, ν — усредненный номер колебательного состояния) и критического номера среднего колебательного кванта ν_c , при

котором регулярное колебательное движение вырождается в хаотическое

$$\nu_c = \left[\frac{64 (s-1)! E_0}{15 s^{s-1} \hbar \omega} \right]^{1/(s+2)}.$$

3. Мономолекулярный распад

Наблюдаются ли мономолекулярные реакции, кинетика которых должна интерпретироваться вне рамок теории РРКМ? Этот вопрос давно волновал кинетиков. Первоначальный анализ проблемы дан в работе¹²², в которой отмечены наиболее перспективные постановки экспериментов для наблюдения отклонений от РРКМ-кинетики.

Открытие бесстолкновительной диссоциации многоатомных молекул при резонансном ИК-многофотонном лазерном возбуждении и успешное осуществление высокоселективного разделения изотопов, естественно, потребовали адекватной теоретической интерпретации, поэтому оживились дискуссии о пределах применимости статистической теории мономолекулярных реакций (см., например,^{12, 13, 16}). Оказалось, что, по крайней мере в масштабе времен импульсного лазерного воздействия $\sim 10^{-9}$ с, теория РРКМ вполне удовлетворительно описывает кинетику спонтанного распада активных многоатомных молекул, возбужденных импульсом ИК-лазера.

Одновременно с развитием спектроскопических методов предпринимались попытки поиска молекул, на которых можно демонстрировать нестатистические особенности константы скорости спонтанного распада $k(E)$, но успеха они не имели. Величина $k(E)$ в решающей степени зависит от скорости IVR (см. выше).

Упомянем также оригинальный подход, предложенный для наблюдения кинетических явлений, выходящих за рамки традиционной теории РРКМ.¹²³ Речь идет о механизме обратимых мономолекулярных реакций и о принципиальной возможности определения равновесных канонических констант скорости при низких давлениях, не прибегая к трудоемкой процедуре измерения и обработки переходных кривых. На модельных примерах с применением решения ОМУ показана реалистичность столь парадоксального поведения и упомянуты методики для соответствующих наблюдений. Однако до сих пор не проведено экспериментальной проверки идей, высказанных в работе¹²³.

Одна из последних попыток найти отклонения от статистической теории мономолекулярных реакций в масштабе времен распада порядка нескольких микросекунд была предпринята в работе¹²⁴. Побудительным мотивом к этой попытке ревизии статистической теории послужили кажущиеся аномально короткими времена распада больших многоатомных молекул при возбуждении электронным ударом в камере масс-спектрометра. Авторы использовали классический вариант статистической теории, но при этом ввели предположение о том, что для больших многоатомных молекул процесс IVR в области энергий выше барьера распада не обеспечивает полного перемешивания энергии и в результате число эффективных осцилляторов s_{ef} существенно ниже полного числа осцилляторов $s = 3n - 6$. Большая разность величин s и s_{ef} эквивалентна значительному сокращению времени жизни активных состояний больших молекул. Поэтому возникает вопрос, насколько справедливо предположение о том, что процесс IVR может быть столь медленным? Оказалось, однако, что отмеченное выше расхождение наблюдаемых и измеренных времен жизни активных состояний больших молекул может быть удовлетворительно объяснено в рамках модифицированного варианта статистической теории с введением в рассмотрение колебательной температуры молекулы и вычисления на этой основе s_{ef} без привлечения предположений о медленности IVR.¹²⁵

Х. Реакции высоковозбужденных состояний многоатомных молекул

1. Спонтанный мономолекулярный распад

Первые успешные попытки измерения удельных констант скорости спонтанного распада $k(E)$ многоатомных молекул с энергией выше барьера D связаны с фотоактивацией в стационарном и импульсном режимах.⁶ В полном соответствии с теорией РРКМ найденные значения $k(E)$ для молекул семейства циклогептатриенов варьировались по мере изменения числа групп, примыкающих к основному кольцу (рис. 14). Результаты прямых измерений $k(E)$ при распаде ионов изложены в работах^{7,8}.

Для прямых измерений $k(E)$ с нейтральными молекулами наиболее эффективно использование следующих методов приготовления ВВС с четко определенным энергетическим состоянием: однофотонное возбуждение высоких обертонов колебаний в пределах основного электронного состояния; однофотонное возбуждение электронно-возбужденных состояний, вслед за которым следует быстрая внутренняя конверсия на высокие колебательные уровни основного состояния (см. рис. 1 и 7).

Методы, основанные на спектроскопии молекулярных «горячих полос» оказались вполне способными обеспечить необходимый уровень чувствительности и временного разрешения для измерений $k(E)$. Достаточно «широкие» распределения ВВС получают также при многофотонном ИК-возбуждении.

В работах^{126,127} приведены результаты прямых измерений $k(E)$ с использованием различных методов. Рассмотрены процессы изомеризации стилибена (рис. 15) и спонтанного

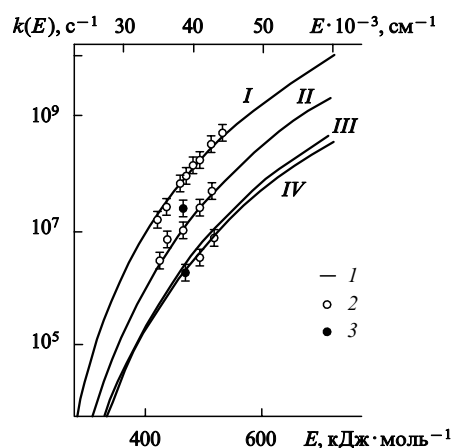


Рис. 14. Энергетическая зависимость удельных констант скоростей спонтанного распада активных молекул циклогептатриена (СНТ) (I) и его метил- (Me-СНТ) (II) и этил- (Et-СНТ) (III, IV) производных.

1 — определение по константе скорости изомеризации $k_{\infty}(T)$ в термических условиях в пределе высоких давлений; 2 — интерпретация стационарного фотолиза по кривым Штерна–Фольмера; 3 — импульсный лазерный фотолиз с регистрацией эволюции «горячих» полос поглощения.⁷

распада молекул NCNO под действием ультракоротких лазерных импульсов (рис. 16). На рис. 15 заметны проявления пороговых эффектов для изомеризации, значительные изменения положения барьера и скоростей изомеризации в зависимости от структуры.

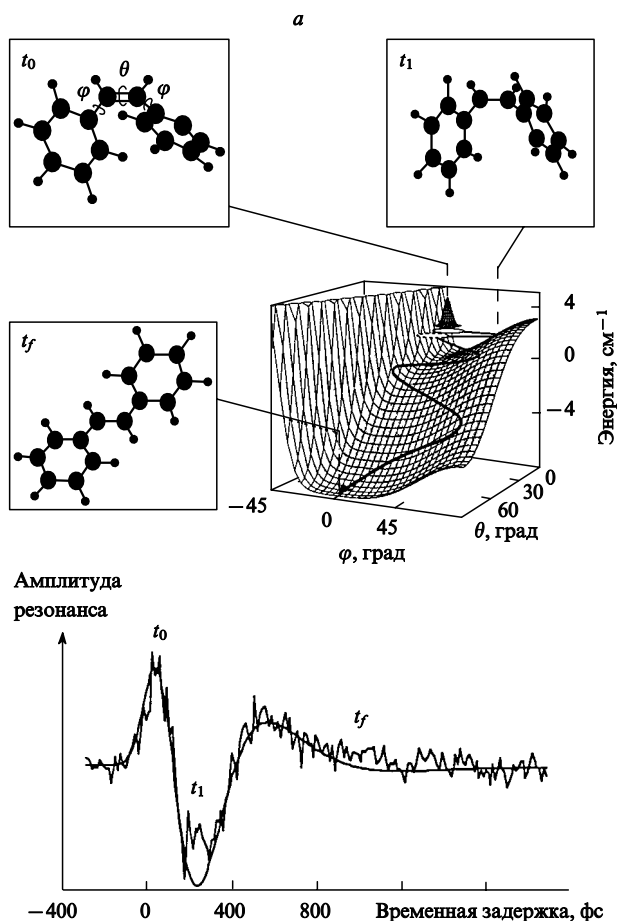


Рис. 15. Фемтосекундная динамика изомеризации стилибена.¹²⁶

a — переходы между различными структурами стилибена и траектория движения изображающей точки по поверхности потенциальной энергии; b — зависимость константы скорости спонтанного распада стилибена (1) и его производных: 4-метокси- (2), 4,4'-диметокси- (3) и 2-фенилиденстильбена (4) от величины превышения колебательной энергии над барьером.¹²⁷

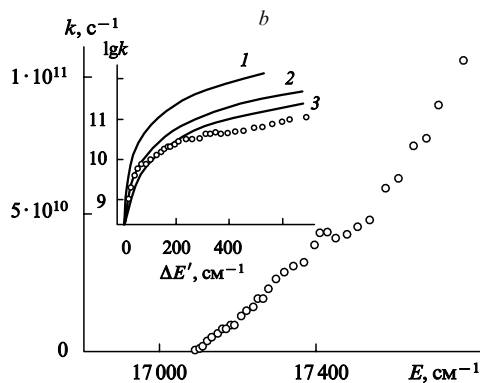
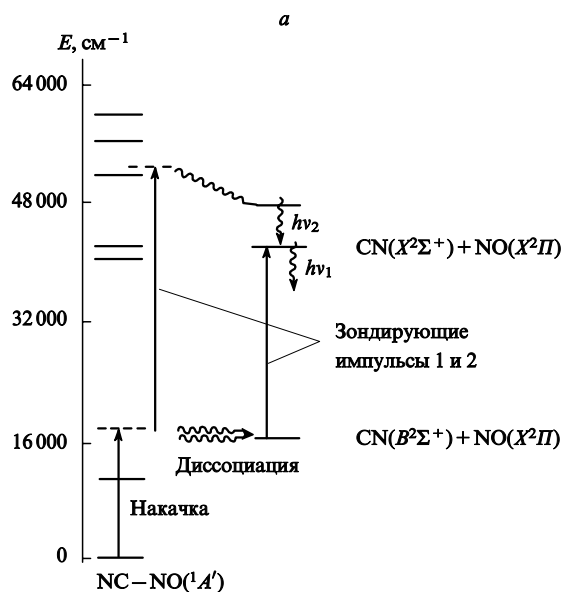


Рис. 16. Энергетическая диаграмма переходов при лазерном возбуждении молекул NCNO и спонтанном распаде молекул NCNO*, возбужденных лазерным импульсом в область энергий выше барьера спонтанного распада (а) и зависимость константы скорости спонтанного распада от превышения колебательной энергии молекул NCNO* над барьером распада $E_{th} = 17083 \text{ см}^{-1}$ (b).¹²⁷ Результаты теоретических расчетов $k(E)$: 1 — расчет по канонической теории фазового пространства реакции, 2, 3 — расчет с использованием модифицированных вариантов статистической теории, точки — экспериментальные данные.

2. Бимолекулярные реакции высоковозбужденных молекул

Особенности протекания бимолекулярных реакций двухатомных и многоатомных молекул с умеренно высоким колебательным возбуждением рассмотрены в нескольких обзорах (см., например,^{68, 126}).

Нас интересуют бимолекулярные реакции многоатомных молекул с достаточно высокой колебательной энергией. Для таких молекул понятие о моде колебаний теряет смысл и их реакционная способность зависит в первую очередь от полной энергии колебательного возбуждения или, точнее, от функции распределения по полной колебательной энергии.

Анализ активационных особенностей бимолекулярных реакций остается первым и пока единственным систематическим методом кинетического определения удельных констант скорости бимолекулярных реакций ВВС многоатомных молекул.⁶⁹

Основная идея активационного механизма иллюстрируется Схемой.

Зависимости наблюдаемой константы скорости бимолекулярной реакции от состава смеси по аналогии с мономолекулярными реакциями удобно называть переходными кривыми. Сформулируем закономерности, которые установлены на основе интерпретации переходных кривых для констант скорости бимолекулярных реакций с участием оксидов азота (табл. 4).

1. Величина отношения $\bar{k}_b/k_{-a}$ находится в интервале 4–20, здесь $\bar{k}_b$ — константа скорости бимолекулярной реакции, усредненная для энергий выше барьера E_{bim} , k_{-a} — константа скорости дезактивации.

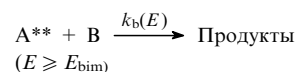
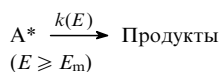
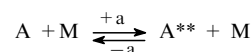
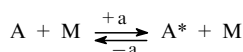
2. Величина k_b зависит как от запаса колебательной энергии, так и от температуры газа. Трансляционный барьер бимолекулярной реакции ВВС составляет $\sim 10\%$ от полного барьера.

3. Интерпретация наблюдаемых закономерностей для k_b дана на основе столкновительно-стохастической модели, в соответствии с которой за время взаимодействия реагентов вклад в скорость реакции дают все моды колебаний многоатомной молекулы (отметим, что это свойство вполне коррелирует с механизмом множественных «дребезжащих столкновений»).

Схема

Мономолекулярные реакции $A \rightarrow \text{продукты}$

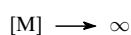
Бимолекулярные реакции $A + B \rightarrow \text{продукты}$



$$k_d = \frac{k(E)(k_{+a}/k_{-a})}{1 + (k(E)/k_{-a}M)}$$

$$k_{bim} = \frac{k_b(E)(k_{+a}/k_{-a})}{1 + (k_b(E)[B]/k_{-a}[M])}$$

Предельные случаи
Равновесный режим

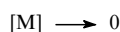


$$\frac{k_b(E)}{k_{-a}} \xi_B \ll 1$$

$$k_{d,\infty} = \frac{k(E)k_{+a}}{k_{-a}}$$

$$k_{bim,\infty} = \frac{k_b(E)k_{+a}}{k_{-a}}$$

Режим, лимитируемый активацией



$$\frac{k_b(E)}{k_{-a}} \xi_B \gg 1$$

$$k_{d,0} \simeq k_{+a}[M]$$

$$k_{bim,0} \simeq \frac{k_{+a}}{\xi_B}$$

A^* и A^{**} — активные молекулы, набравшие в активирующих столкновениях энергию выше барьера моно- (E_m) и бимолекулярной (E_{bim}) реакции соответственно; ξ_B — мольная доля компонента В в смеси.

4. Активационные особенности обнаруживаются только для реакций с высокими барьерами, т.е. скорость протекания которых сильно возрастает при высоких температурах.

Возникает вопрос, почему именно для реакций с достаточно высокими барьерами проявляются эффекты неравновесности с обеднением функции распределения по колебательной энергии вблизи барьера. Это естественно связать с тем, что для реакций многоатомных молекул при достаточно высоком уровне возбуждения колебательное движение

Таблица 4. Константы скорости бимолекулярных реакций ($k_{\text{бим}}$) и эффективности столкновений (β_c) для высоковозбужденных состояний молекул NO_2^* и N_2O^* .

Реакция	$\bar{k}_b/Z_{\text{гк}}$ (см. ³)	T , К	E_b , ккал·моль ⁻¹	$\beta_c \cdot 10^2$ (см. ³)
$\text{N}_2\text{O}^* + \text{NO}$	0.08	1680	41	0.4
$\text{N}_2\text{O}^* + \text{CO}$	0.06	1590	54	0.3
$\text{NO}_2^* + \text{NO}_2$	0.14	1670	39	0.3

Примечания.

1. Результаты по k_b и β_c получены на основе теоретического описания переходных кривых (см. рис. 17). 2. Зависимость β_c от энергии возбуждения аппроксимируется соотношением $\beta_c \approx E^2$. 3. Зависимость k_b от поступательной температуры T_g аппроксимируется уравнением $k_b \approx \exp(-E/RT)$, где E — трансляционный барьер реакции колебательно-возбужденной молекулы.

^a $\bar{k}_b$ — среднее значение в области $E > E_b$ (барьер бимолекулярной реакции), $Z_{\text{гк}}$ — частота газокинетических столкновений.

^b Значение β_c при энергии возбуждения вблизи барьера бимолекулярной реакции $\beta_c \approx \langle E \rangle^2$.

активных молекул близко к стохастическому, поэтому вследствие вклада всех мод колебаний реакционная способность возрастает. Кроме того, отношение k_b/k_{-a} , обуславливающее масштаб обеднения функции распределения, возрастает с увеличением температуры.

Искажающее влияние бимолекулярных реакций ВВС молекул NO_2 и SO_2 на форму функции распределения по энергии показано в работах ^{49, 56}. Такое влияние, в частности, вполне коррелирует с макроскопическим проявлением неравновесности (рис. 17).^{69–71}

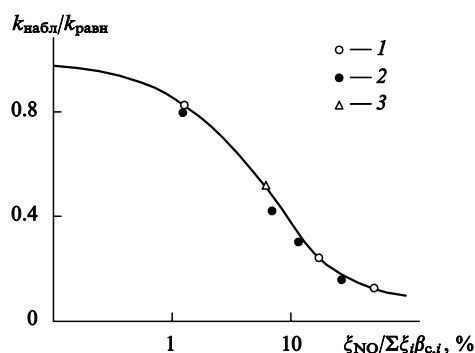


Рис. 17. Переходная кривая для константы скорости обменной реакции $\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{NO}_2$.

1 — 1% N_2O + 2% NO , 2.5% N_2O + 97.5% NO , разбавитель Ar; 2 — пересчет данных по пределам воспламенения; 3 — 2.5% N_2O + 25% NO , разбавитель CO_2 .

Данные 1 и 3 получены в ударных волнах. ξ_i — мольные доли компонентов, $\Sigma \xi_i \beta_{c,i}$ — усредненная по смеси эффективность партнеров $\beta_{c,i}$ в активирующих столкновениях; $k_{\text{набл}}$ и $k_{\text{равн}}$ — наблюдаемая константа скорости бимолекулярной реакции и ее равновесное значение соответственно.

Интересное развитие идеи о роли внутреннего возбуждения на реакционную способность партнеров по бимолекулярным реакциям дано в работе ⁷⁴. Высокая эффективность реакций в условиях, когда реагенты «растворены» в кластере, который подвергается ударному нагреву, объясняется тем, что один или оба реагента получают возбуждение внутренних степеней свободы от кластера.

3. Обобщающие концепции по бимолекулярным реакциям высоковозбужденных многоатомных молекул

На первый взгляд кажется, что семейство бимолекулярных реакций настолько разнообразно, что о каких-либо обобщающих концепциях говорить трудно. К счастью, это не так, что мы и попытаемся проиллюстрировать.

Центральное место в перечне таких концепций по праву занимает статистическая теория бимолекулярных реакций. Лучше всего возможности этой теории показаны в обзоре Трое, с оправданно эмоциональным названием «Сверкающий мир бимолекулярных реакций».⁶²

Почему столь высок рейтинг статистической теории? В основном по двум причинам. Во-первых, сказывается широкая распространенность бимолекулярных реакций, протекающих через стадию образования долгоживущего комплекса; во-вторых, для такого рода реакций применим весь аппарат теории РРКМ, что создает необходимые предпосылки для разработки общего вычислительного аппарата.

Вторую концепцию можно рассматривать как систематику эвристического толка. Такая систематика базируется на разделении активационного барьера реакции на вклады колебательных и поступательных степеней свободы, а отношению этих вкладов придается смысл коэффициента использования колебательной энергии в преодолении барьера.^{2, 3, 129}

В качестве третьей концепции можно рассматривать столкновительно-стохастическую модель.⁷¹ Первоначально эта концепция была выдвинута для объяснения высоких значений предэкспоненциальных множителей констант скорости бимолекулярных обменных реакций (табл. 5), а затем были получены подтверждающие ее экспериментальные данные и при лазерной активации многоатомных молекул.

Если все внутренние степени свободы вносят вклад в преодоление барьера реакции, то равновесная константа скорости бимолекулярной реакции k_{eq} определяется уравнением

$$k_{\text{eq}} = A_{\text{eq}} \exp\left(-\frac{E_0}{RT}\right) = \quad (12)$$

$$= \int_{E_0}^{\infty} k_b(E_V, E_R T) f_0(E_V, E_R T) dE_V dE_R T.$$

Здесь A_{eq} — предэкспоненциальный множитель, E_0 — энергия активации равновесной бимолекулярной реакции; $k_b(E_V, E_R T)$ — константа скорости бимолекулярной реакции в зависимости от колебательной E_V и вращательно-поступательной $E_R T$ энергии; $f_0(E_V, E_R T)$ — функция распределения, пропорциональная, в частности, плотности спектра $\rho(E)$. Поэтому из уравнения (12) следует пропорциональность k_{eq} полной плотности спектра $\rho(E)$, что и является причиной высоких значений предэкспоненциальных множителей равновесных констант скорости бимолекулярных реакций.

Таблица 5. Аррениусовские параметры для константы скорости некоторых обменных бимолекулярных реакций валентно насыщенных двух- и трехатомных молекул ($k = A e^{-E/RT}$).

Реакция	$\lg A^a$	E^b	T , К
$\text{N}_2\text{O} + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$	16.0	53	1400–3000
$\text{N}_2\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{N}_2$	15.2	48	1360–1890
$\text{NO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{NO}$	14.8	34	1400–2300
$\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$	14.4	33	1400–2300
$\text{SO}_2 + \text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3 + \text{SO}$	15.0	70	3000–4000
$\text{CO}_2 + \text{C}^{18}\text{O} \rightarrow \text{C}^{18}\text{O}_2 + \text{CO}$	16.33	66.7	3000–4000
$\text{CO}_2 + \text{C}^{13}\text{O} \rightarrow \text{C}^{13}\text{CO}_2 + \text{CO}$	13.94	48.9	3000–4000

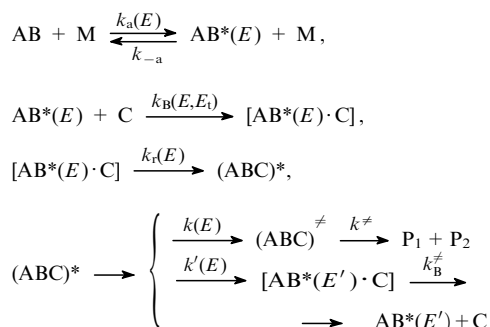
^a Размерность A — см³·моль⁻¹·с⁻¹.

^b Размерность E — ккал·моль⁻¹.

Если речь идет о детальном кинетическом анализе равновесных констант скорости бимолекулярных реакций и соответственно о процессах с участием ВВС во время столкновения партнеров, то простейшую двухуровневую схему активационного механизма надо дополнить более детальным рассмотрением процессов с учетом возбужденных состояний на «входе» (исходные реагенты) и на «выходе» (продукты реакции). Один из вариантов такого рассмотрения реакции



где АВ и С — многоатомные молекулы, P₁ и P₂ — продукты, приведен на следующей схеме:



Здесь AB*(E) — молекула с внутренней энергией E, достаточной для вступления в реакцию; k_a(E) — константа скорости активации в интервале энергии E + dE; [AB*(E) · C] — столкновительный комплекс, распределение энергии в котором определяется исходным распределением внутренней энергии фрагментов до столкновения и относительным движением АВ* и С в эффективном потенциале взаимодействия; k_B(E, E_t) — константа скорости указанного выше процесса «захвата»; E_t — энергия поступательного движения; k_r(E) — константа скорости перераспределения энергии в столкновительном комплексе; (ABC)* — активная молекула в традиционном понимании теории РРКМ; [AB*(E') · C] — столкновительный комплекс.

Поток частиц через конфигурацию активного состояния пропорционален статистической сумме, поэтому для выбора лимитирующей стадии в цепочке превращений состояний, участвующих в бимолекулярных реакциях активных молекул, надо сравнить соотношение колебательно-вращательных статистических сумм столкновительного комплекса (Q*) и активированной молекулы (Q[#]). Для отношения колебательно-вращательных статистических сумм можно записать

$$\frac{Q_{vr}^*}{Q_{vr}^{\#}} = \frac{Q_{rot}^*}{Q_{rot}^{\#}} \left(\frac{E_0}{RT} \right)^{(1/2)s_r^* + s_v^{\#}} \times \times \frac{E_0^{s_v^{\#} - s_r^*} F_E}{\Gamma(s_v^* + (1/2)s_r^* + 1)} \times \frac{\prod_i \hbar \nu_i^{\#}}{\prod_i \hbar \nu_i}, \quad (13)$$

индексы * и # относятся к столкновительному и активированному комплексам соответственно; Q_{rot}^{*} и Q_{rot}[#] — вращательные статистические суммы, s_v и s_r — числа колебательных и вращательных степеней свободы, F_E — множитель, учитывающий энергетическую зависимость числа состояний столкновительного комплекса с энергией больше E₀.

Отношение статистических сумм (13) зависит от температуры. Существует граничная температура T_k, при которой это отношение близко к 1. При T > T_k лимитирующими становятся процессы в столкновительном комплексе и бимолекулярная константа скорости определяется перераспределением энергии.

Обращаясь к конкретным примерам, отметим, что расчеты T_k по соотношению (13) дают величину 800–1400 К для

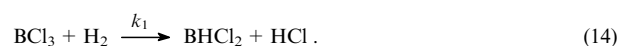
реакций N₂O* + CO и N₂O* + NO в зависимости от предположений о параметрах активированного комплекса.⁷³

Таким образом, проявление неравновесных эффектов в бимолекулярных обменных реакциях многоатомных молекул сильно зависит от соотношения лимитирующих стадий, представленных в уравнении (13), и наиболее вероятно для достаточно высоких температур.

Отметим, впрочем, что отклонения бимолекулярных констант скорости от равновесных значений выражены в меньшей степени, чем для реакций мономолекулярного распада (см. рис. 13). В этом, видимо, одна из причин того, что неравновесные эффекты в бимолекулярных реакциях считались мало существенными и им не уделяли достаточно внимания.

Можно предположить, что столкновительно-стохастическая модель бимолекулярных реакций способна дать хорошие результаты применительно и к лазерно-стимулированным реакциям.

Как иллюстрацию рассмотрим расчеты для реакций молекул BCl₃, возбуждаемых ИК-лазерным излучением, с молекулами H₂ (энергия ~ 1 Дж на импульс, продолжительность импульса 0.2 мкс),¹³⁰ которые подтверждают основные положения столкновительно-стохастической модели бимолекулярных реакций. При достаточно высоком уровне возбуждения атомы хлора в молекуле BCl₃ рассматриваются как потерявшие свои постоянные местоположения (аналогично процессу плавления в твердом теле), при этом они двигаются более независимо и могут иметь в пределах молекулы существенно большие длины «свободного пробега». Далее «частично свободный» атом хлора реагирует с налетающей молекулой H₂

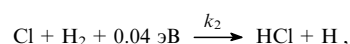


Для вычислений используется несколько допущений, учитывающих ограничения подвижности реагентов в пределах исходных молекул.

Такая модель является естественным развитием идей о влиянии стохастичности колебаний на протекание бимолекулярных реакций, а кроме того, в расчетном плане представляет собой удачный пример применения соотношений, используемых в газовой и жидкофазной кинетике. В соответствии с принятой моделью константу скорости реакции k₁ можно записать в виде

$$k_1 = P_1 v_1 Q_1 \exp\left(-\frac{E_1}{T_1}\right),$$

где P₁ — вероятность реакции



v₁ — средняя относительная скорость BCl₃ и H₂; Q₁ — полное сечение для столкновения H₂ и BCl₃; E₁ — энергия активации реакции и T₁ — тепловая энергия «реагирующей смеси» H₂–BCl₃. Вероятность реакции P₁ можно записать в виде

$$P_1 = Z_{12} k_2 n_2 t,$$

где Z₁₂ — стерический фактор для реакции хлора и водорода в пределах столкновительного комплекса; k₂ — газозная константа скорости

$$k_2 = v_2 Q_2 \exp\left(-\frac{2650K}{T_2}\right),$$

где v₂ — относительная скорость BCl₃–H₂; Q₂ — полное сечение рассеяния для системы H₂–Cl; T₂ — температура в центре масс налетающей молекулы водорода и хлора в BCl₃; n₂ — плотность атомов хлора в BCl₃. «Время контакта» реагентов представляется уравнением

$$t = \frac{1}{n_2 Q_2 v_2}.$$

Температура атомов хлора в этой модели пропорциональна кинетической энергии атомов, равной половине поглощенной энергии лазерного импульса (вторая половина составляет потенциальную энергию).

$$T_{\text{Cl}} = \frac{\hbar c n_{\nu} \bar{\nu}}{2 n_a (3/2) k_B} + T,$$

где n_{ν} — число квантов лазерного излучения, поглощенных молекулой, $\bar{\nu}$ — энергия кванта излучения в см^{-1} ; n_a — число атомов в «горячей молекуле»; k_B — постоянная Больцмана, $(3/2)k_B$ — теплоемкость поступательных степеней свободы.

В рассмотренном авторами работы ¹²⁸ примере разогрева BCl_3 излучением CO_2 -лазера ($\nu = 950 \text{ см}^{-1}$, $n_{\nu} = 10$, $n_a = 4$) получается $T_{\text{Cl}} \approx 1140^\circ \text{K} + T_1$. Температура в центре масс взаимодействующей системы H_2 –Cl определяется уравнением

$$T_{\text{H}_2\text{--Cl}} \approx T_{\text{H}_2} \left(1 + \frac{T_{\text{Cl}}}{T_{\text{H}_2}} \frac{M_{\text{H}_2}}{M_{\text{Cl}}} \right),$$

где T_{Cl} и M_{Cl} — соответственно температура и атомный вес хлора; $T_{\text{H}_2} = 300 \text{ K}$; M_{H_2} — молекулярная масса водорода. Значение $T_{\text{H}_2\text{--Cl}}$ оказывается относительно низким ($\sim 380 \text{ K}$) для приведенных выше параметров.

Расчеты, проведенные с помощью представленных выше соотношений для столкновительно-стохастической модели, хорошо согласуются с экспериментальными данными по лазерному стимулированию реакции $\text{BCl}_3 - \text{H}_2$.

В заключение отметим наиболее существенные особенности активационного механизма бимолекулярных реакций.

1. Колебательная энергия многоатомной молекулы особенно эффективна в процессе бимолекулярного взаимодействия партнеров в том случае, если барьер реакции выше порога стохастизации колебательного движения.

2. Стохастичность колебательного движения объясняет явление так называемой множественности столкновений при взаимодействии партнеров (понятие выделенной координаты реакции при этом теряет смысл; все это вместе с эффектом перемешивания мод обуславливает высокое значение предэкспоненциальных множителей для равновесных констант скорости (см. ⁷³ и табл. 5)).

3. Наличие «трансляционного барьера» для бимолекулярных реакций ВВС, по сути, эквивалентно введению температуры в системе центра масс «горячей» молекулы и «холодного» партнера.⁷¹

Проведенное выше сопоставление показывает условия, в которых традиционные варианты метода переходного состояния оказываются неработоспособными и должны быть заменены столкновительно-стохастической моделью.

XI. Заключение

Метод абсорбционной спектроскопии «горячих» полос молекул позволяет изучить влияние вида функции распределения по энергии и динамических параметров молекул на их спектры поглощения, что является основой для зондирования высоковозбужденных молекул. Полученные при этом данные о свойствах функции распределения используются при анализе кинетических процессов с участием ВВС на базе решения основного микрокинетического уравнения.

Эмиссионная техника в видимой, УФ- и ИК-областях спектра как в традиционном варианте, так и особенно с фурье-преобразованием в силу высокой чувствительности и временного разрешения имеет очень хорошие перспективы для зондирования распределений ВВС в реагирующих системах при термической и лазерной накачке. Связь оптически

активных излучающих электронных состояний с высоковозбужденными состояниями основного электронного терма за счет процесса обратной электронной релаксации дает инструмент зондирования этих состояний и энергетических распределений в пределах обоих термов.

Возможность калибровки спектров «горячих» полос поглощения и эмиссии многоатомных молекул составляет одну из наиболее важных предпосылок успешных применений этих методик для исследования неравновесных распределений ВВС.

Регистрация кинетики трансформации распределений ВВС при импульсном термическом или лазерном возбуждении наиболее продуктивна для нахождения параметров энергообмена ВВС при столкновениях.

Наиболее реалистичное описание экспериментальных данных по кинетике энергообмена ВВС при столкновениях базируется на суперпозиции сильных и слабых столкновений.

Для создания целостной картины энергообмена и реакций ВВС, а также для выработки обобщающих концепций необходим совокупный анализ информации, полученной на основе как прямых спектроскопических методов, так и косвенных кинетических методов.

В заключение сделаем несколько прогностических замечаний. Во-первых, соотношение расчетных и экспериментальных работ будет неуклонно изменяться в сторону первых; сильно возрастет удельный вес траекторных расчетов. Во-вторых, наиболее перспективный путь развития теории процессов с участием ВВС состоит в комбинировании траекторных расчетов и простых базовых моделей. В-третьих, расчеты ФР будут тесно связаны со спектрами реагирующих компонент и расчеты такого рода станут стандартной базой исследователей в области молекулярной и химической кинетики.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 94-03-018883 и 96-03-33611) и ISF (грант JJS-100).

Литература

1. Н.Н.Семенов. *О некоторых проблемах кинетики и реакционной способности*. Наука, Москва, 1958
2. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин. *Кинетика химических газовых реакций*. Изд-во АН СССР, Москва, 1958
3. В.Н.Кондратьев, Е.Е.Никитин, А.И.Резников, С.Я.Уманский. *Термические бимолекулярные реакции в газах*. Наука, Москва, 1976
4. П.Робинсон, К.Холбрук. *Мономолекулярные реакции*. Мир, Москва, 1975
5. Е.Е.Никитин. *Кинетика и катализ. Т.11. (Сер. тоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1983
6. M.Quack, J.Troe. In *Gas Kinetics and Energy Transfer. Vol.2*. Chemical Society, London, 1977. P.175
7. M.Quack, J.Troe. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **1**, 97 (1981)
8. W.Forst. *Theory of Unimolecular Reactions*. Academic Press, New York, 1973
9. M.Quack, W.Kutzelnigg. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 231 (1995)
10. Г.Герцберг. *Электронные спектры и строение многоатомных молекул*. Мир, Москва, 1969
11. J.Jortner, M.Bixon. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 296 (1995)
12. В.С.Летохов. *Нелинейные селективные фотопроцессы в атомах и молекулах*. Наука, Москва, 1983; Н.В.Карлов, Н.А.Кириченко, Б.С.Лукьянчук. *Лазерная термохимия*. ЦЕНТРОМ, Москва, 1995
13. *Лазерная спектроскопия колебательно-возбужденных молекул*. (Под ред. В.С.Летохова). Наука, Москва, 1990
14. H.Hippler, J.Troe. In *Bimolecular Collisions*. (Eds J.E.Baggott, M.N.Ashfold), The Royal Society of Chemistry, London, 1989. P.209
15. Б.Ф.Гордиец, А.И.Осипов, Л.А.Шелепин. *Кинетические процессы в газах и молекулярные лазеры*. Наука, Москва, 1980

16. Ю.Н.Молин, В.Н.Панфилов, А.И.Петров. *Инфракрасная фотохимия*. Наука, Новосибирск, 1985
17. В.М.Toselli, T.L.Walunas, J.Barker. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4793 (1990)
18. J.R.Barker, В.М.Toselli. *Int. Rev. Phys. Chem.*, **12**, 305 (1993)
19. A.H.Zewail. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 474 (1995)
20. M.Gruebele, G.Roberts, A.H.Zewail. *Philos. Trans. R. Soc. London, A*, **332**, 223 (1990); *Femtoseconds Chemistry. Proceedings of Berlin Conference on Femtosecond Chemistry, Berlin, 1993*. (Eds J.Manz, L.Woeste). Verlag Chemie, Weinheim, 1994
21. C.S.Parmenter. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 7 (1983)
22. Z.-Q.Zhao, C.S.Parmenter. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 536 (1995)
23. L.D.Rynbrandt, B.S.Rabinovitch. *J. Phys. Chem.*, **75**, 2164 (1971)
24. J.Troe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 906 (1969)
25. R.G.Bray, M.J.Berry. *J. Chem. Phys.*, **71**, 4909 (1979)
26. K.Lehmann, G.Scoles, B.H.Pate. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **45**, 241 (1994)
27. K.von Puttkamer, H.R.Dubal, M.Quack. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 263 (1983)
28. M.Quack. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **41**, 839 (1990)
29. О.М.Саркисов, С.Г.Ческис. *Успехи химии*, **54**, 396 (1985)
30. *Индукцированные лазером химические процессы*. (Под ред. Дж.Стейнфелда). Мир, Москва, 1984
31. J.G.Winan, E.C.G.Stueckelberg. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **14**, 867 (1928)
32. P.Sulzer, K.Wieland. *Helv. Phys. Acta.*, **25**, 653 (1952)
33. L.Brower, J.Troe. *Chem. Phys. Lett.*, **82**, 1 (1981)
34. Ф.И.Далидчик, И.С.Заслонко, Л.А.Марначева, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **944** (1987)
35. Ф.И.Далидчик, Л.А.Марначева. *Квантовая электроника*, **15**, 399 (1988)
36. L.Brouwer, H.Hippler, L.Lindemann, J.Troe. *J. Phys. Chem.*, **89**, 4608 (1985)
37. B.Abel, L.Brouwer, B.Herzog, H.Hippler, J.Troe. *Chem. Phys. Lett.*, **127**, 541 (1986)
38. B.Herzog, H.Hippler, L.Khang, J.Troe. *Chem. Phys. Lett.*, **120**, 124 (1985)
39. J.E.Dove, H.Hippler, J.Plach, J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1209 (1984)
40. И.Н.Князев, Ю.А.Кудрявцев, Н.П.Кузьмина, В.С.Летохов. *Журн. эксперим. и теорет. физики*, **76**, 1281 (1979)
41. R.V.Ambartsumian, V.S.Letokhov, G.N.Makarov, A.A.Puretzkiy. *Chem. Phys. Lett.*, **16**, 252 (1972)
42. Yu.A.Kudriavtzev, V.S.Letokhov. *Chem. Phys.*, **50**, 353 (1980)
43. N.Ikeda, N.Nokashira, K.Youshihara. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5803 (1984)
44. V.N.Bagrashvili, S.I.Ionov, G.V.Mishakov, V.A.Semchishen. *Chem. Phys. Lett.*, **115**, 144 (1985)
45. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев, С.В.Слинкин. *Хим. физика*, **4**, 1466 (1985)
46. F.I.Dalidchik, I.S.Zaslanko, L.A.Marnacheva, Yu.K.Mukoseev. *Chem. Phys. Lett.*, **143**, 55 (1988)
47. H.Hippler, D.Nahr, J.Plach, J.Troe. *J. Phys. Chem.*, **92**, 5503 (1988)
48. Ф.И.Далидчик, Л.А.Марначева. *Хим. физика*, **8**, 173 (1989)
49. Л.В.Гайдученя, И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **9**, 589 (1990)
50. Н.М.Кузнецов. *Кинетика мономолекулярных реакций*. Наука, Москва, 1982
51. Е.В.Жуков, И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **9**, 87 (1990)
52. В.В.Егоров, Н.М.Кузнецов. *Теорет. эксперим. химия*, **17**, 147 (1981)
53. Н.М.Кузнецов, В.В.Егоров. *Докл. АН СССР*, **255**, 380 (1980)
54. В.В.Егоров, Н.М.Кузнецов. *Докл. АН СССР*, **258**, 1396 (1981)
55. S.Nordholm, B.C.Freasier, D.L.Jolly. *Chem. Phys.*, **25**, 433 (1977)
56. Л.В.Гайдученя, И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев, А.М.Тереза. *Хим. физика*, **9**, 443 (1990)
57. Н.Н.Калиткин. *Численные методы*. Наука, Москва, 1978
58. L.Ming, J.Davidsson, S.Nordholm. *Chem. Phys.*, **201**, 121 (1995)
59. G.Lendvay, G.C.Schatz. *J. Phys. Chem.*, **98**, 6530 (1994)
60. V.Bernstein, I.Oref. *Chem. Phys. Lett.*, **233**, 173 (1995)
61. Shatz Lendvay. *J. Chem. Phys.*, **98**, 4356 (1993)
62. J.Troe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **98**, 1399 (1994)
63. A.Shushin. *J. Chem. Phys.*, **100**, 7331 (1994)
64. J.Barker. *Chem. Phys.*, **77**, 301 (1983)
65. A.Sanov, C.R.Bieler, H.Reisler. *J. Phys. Chem.*, **99**, 7339 (1995)
66. J.Dove, J.Troe. *Chem. Phys.*, **35**, 1 (1978)
67. B.Abel, H.Herzog. *J. Chem. Phys.*, **91**, 890 (1989)
68. S.H.Bauer. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **30**, 271 (1979)
69. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **1508** (1982)
70. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **66** (1983)
71. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **1652** (1983)
72. *Combustion Chemistry*. (Ed. W.C.Gardiner). Springer, Berlin, 1984
73. H.Teitelbaum. *Chem. Phys.*, **173**, 91 (1993)
74. T.Raz, R.D.Levine. *Chem. Phys. Lett.*, **226**, 47 (1994)
75. П.А.Власов, И.С.Заслонко, Ю.К.Карасевич, В.Н.Смирнов. *Хим. физика*, **7**, 370 (1988)
76. R.G.Gilbert. *Adv. Chem. Kinet. Dynam.*, (1997) (in the press)
77. K.F.Lim, R.G.Gilbert. *J. Chem. Phys.*, **84**, 6129 (1986); **92**, 1819 (1990)
78. E.Dashevskaya, E.E.Nikitin, I.Oref. *J. Phys. Chem.*, **92**, 9397 (1993)
79. E.Dashevskaya, E.E.Nikitin, I.Oref. *J. Chem. Phys.*, **99**, 10797 (1995)
80. J.Koifman, E.I.Dashevskaya, E.E.Nikitin, J.Troe. *J. Phys. Chem.*, **99**, 15348 (1995); Е.Е.НИКИТИН. *Докл. АН СССР*, **239**, 380 (1978)
81. J.Troe. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 341 (1995)
82. В.Н.Toselli, T.L.Walunas, J.Barker. *J. Chem. Phys.*, **92**, 4793 (1990)
83. G.V.Hartland, D.Qin, H.L.Dai. *J. Chem. Phys.*, **100**, 7832 (1994)
84. Л.В.Гайдученя. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1990
85. С.В.Слинкин. Дис. канд. физ.-мат. наук. ИХФ АН СССР, Москва, 1986
86. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, (1997) (в печати)
87. И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, (1997) (в печати)
88. А.А.Пурецкий. Дисс. д-ра физ.-мат. наук. Институт спектроскопии АН СССР, Москва, 1986
89. P.H.Paul. *J. Phys. Chim.*, **99**, 8472 (1995)
90. S.C.Bac, K.Lee, G.H.Kim, J.K.Ku. *J. Chem. Phys.*, **102**, 1665 (1995)
91. J.T.Yardley. *Introduction to Molecular Energy Transfer*. Academic Press, New York, 1980
92. R.G.Gilbert, R.N.Zare. *Chem. Phys. Lett.*, **174**, 304 (1990)
93. Th.Just, J.Troe. *J. Phys. Chem.*, **84**, 3068 (1980)
94. В.Н.Смирнов. *Кинетика и катализ*, (1997) (в печати)
95. P.Claire, G.Peslherbe, W.Hase. *J. Phys. Chem.*, **99**, 8147 (1995)
96. Lin Ming, J.Davidson, S.Nordholm. *Chem. Phys.*, **201**, 121 (1995)
97. D.H.Machan. *J. Chem. Phys.*, **52**, 5221 (1970)
98. С.К.Айзатуллин, И.С.Заслонко, В.Н.Смирнов. *Кинетика и катализ*, (1997) (в печати)
99. J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **73**, 3205 (1980)
100. H.Hippler, K.Luther, J.Troe, R.Walsh. *J. Chem. Phys.*, **68**, 323 (1978)
101. D.C.Astholz, J.Troe, W.Wieters. *J. Chem. Phys.*, **70**, 5107 (1979)
102. J.Troe, W.Wieters. *J. Phys. Chem.*, **71**, 3931 (1979)
103. H.Hippler, K.Luther, J.Troe, H.J.Wendelken. *J. Phys. Chem.*, **79**, 239 (1983)
104. J.E.Dove, H.Hippler, J.Plach, J.Troe. *J. Chem. Phys.*, **81**, 1209 (1984)
105. M.Heymann, H.Hippler, J.Troe, H.J.Plach. *J. Chem. Phys.*, **3867** (1987)
106. Л.В.Гайдученя, И.С.Заслонко, Ю.К.Мукосеев. *Хим. физика*, **589** (1990)
107. D.J.Nesbitt, R.W.Field. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12735 (1996)
108. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12701 (1996)
109. G.W.Flynn, C.S.Parmenter, A.M.Wodtke. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12817 (1996)
110. M.A.Suchm, J.T.Farrell, S.H.Ashworth, D.J.Nesbitt. *J. Chem. Phys.*, **98**, 5985 (1993)
111. T.User. *Phys. Rep.*, **199**, 73 (1991)
112. R.A.Marcus. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **75**, 103 (1983)
113. R.Mecke. *Z. Phys.*, **99**, 217 (1936)
114. M.S.Child, R.T.Lawton. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **71**, 274 (1981)
115. M.Quack. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **71**, 359 (1981)
116. H.R.Dubal, M.Quack. *J. Chem. Phys.*, **81**, 3779 (1984)
117. O.V.Boyarkin, R.D.F.Settle, T.R.Rizzo. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 504 (1995)

118. J.Segall, R.N.Zare, H.R.Dubal, M.Lewerenz, M.Quack. *J. Chem. Phys.*, **86**, 634 (1987)
119. M.Quack. *J. Mol. Struct.*, **292**, 171 (1993)
120. M.Quack. *Jerusalem Symp.*, **24**, 47 (1991)
121. D.S.Perry, G.A.Bethardy, X.Wang. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **99**, 530 (1995)
122. D.L.Bunker, W.L.Hass. *J. Chem. Phys.*, **59**, 4621 (1973)
123. M.Quack. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **88**, 94 (1984)
124. E.W.Schlag, R.D.Levin. *Chem. Phys. Lett.*, **163**, 523 (1989)
125. V.Bernshtein, I.Oref. *J. Phys. Chem.*, **98**, 136 (1994)
126. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **97**, 12427 (1993)
127. A.H.Zewail. *J. Phys. Chem.*, **100**, 12701 (1996)
128. M.Kueba, J.Wolfrum. *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **31**, 47 (1980)
129. *Nonequilibrium Vibrational Kinetics*. (Ed. M.Capitelli). Springer, Berlin, 1986
130. B.Kivel. *J. Chem. Phys.*, **68**, 5378 (1978)

ENERGY TRANSFER AND REACTIONS OF HIGHLY EXCITED POLYATOMIC MOLECULES

I.S.Zaslanko

*N.N.Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)938-2156*

The recent advances on energy transfer and reactions of highly excited polyatomic molecules are analysed. The possibilities of spectroscopic registration of non-equilibrium energy distributions are illustrated. Various models of inter- and intra-molecular energy exchange are considered, as well as reactions of highly excited polyatomic molecules (spontaneous unimolecular decay and bimolecular interaction). Emission diagnostics of highly excited states of polyatomic molecules, especially with Fourier-transformation, is shown to be among the most promising diagnostic tools to observe experimentally the population distributions of HES in the course of chemical reactions.

Bibliography — 130 references.

Received 12 January 1996